

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-528419

(P2003-528419A)

(43) 公表日 平成15年9月24日 (2003.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 B 5/00		H 0 1 B 5/00	F 4 G 1 4 6
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	K 4 J 0 3 9
9/24		9/24	E 4 K 0 1 7
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 A 4 K 0 1 8
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	5 G 3 0 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 110 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-570092(P2000-570092)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月26日 (1999.8.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年2月27日 (2001.2.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/19522
 (87) 国際公開番号 WO00/015547
 (87) 国際公開日 平成12年3月23日 (2000.3.23)
 (31) 優先権主張番号 09/141, 397
 (32) 優先日 平成10年8月27日 (1998.8.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

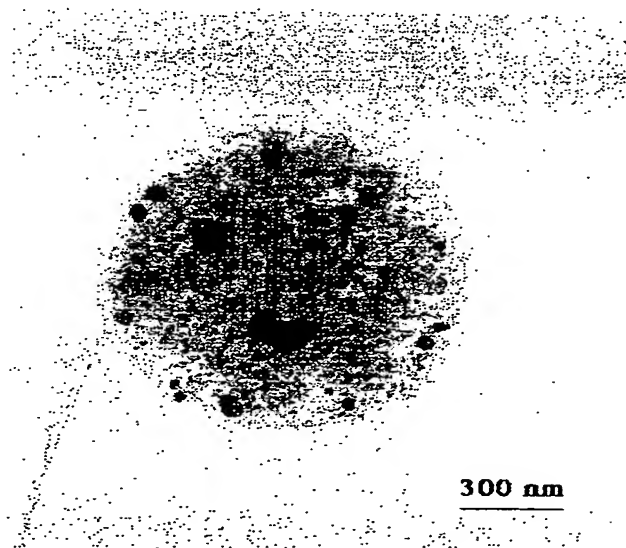
(71) 出願人 スーペリア マイクロパウダース リミテ
 ッド ライアビリティ カンパニー
 SUPERIOR MICROPOWDE
 RS LLC
 アメリカ合衆国 87109 ニューメキシコ
 州 アルバカーキ ホーキンズ エヌ. イ
 ー. 3740
 (72) 発明者 コダス、トイボ ティ.
 アメリカ合衆国 87122 ニューメキシコ
 州 アルバカーキ サン ラファエル ド
 ライブ エヌイー 11102
 (74) 代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属-炭素複合粉体、該粉体の製造方法、及び該粉体から製造される装置

(57) 【要約】

金属-炭素複合粉体及び金属-炭素複合粉体をつくり
 ための方法。この粉体はよく制御された微小構造と形
 状、そして好ましくは小さな平均粒径を有している。こ
 の方法は粉体前駆体のエアロゾルから粒子をつくりだす
 ステップを含む。本発明はこの複合粉体で形成される
 新しい装置と製品も含んでいる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属-炭素複合体粒子の粉体バッチにおいて、少なくとも3重量パーセントの炭素と金属相によって構成され、前記複合体粒子がほぼ球状で、約0.1 μm から約20 μm の重量平均粒径を有していることを特徴とする粉体バッチ。

【請求項2】 前記粒子がその粒子の約80重量パーセントが前記平均粒径以下であるような粒径分布を有していることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項3】 前記平均粒径が約0.3 μm から約10 μm であることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項4】 前記平均粒径が約5 μm 以下であることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項5】 前記複合体粒子の約1重量パーセント以下のものが固い団粒の形態であることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項6】 前記金属相が貴金属を含んでいることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項7】 前記金属相がプラチナ・グループ金属を含んでいることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項8】 前記金属相がプラチナ、銀、パラジウム、ルテニウム、オスミウム、およびそれらの合金から選択された金属を含んでいることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項9】 前記複合体粒子が0.1原子パーセント以上の不純物を含まないことを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項10】 前記複合体粒子が炭素マトリクス内に分散金属相を含み、また前記金属相が平均約5ナノメートルから約50ナノメートルの粒径であることを特徴とする請求項1記載の粉体バッチ。

【請求項11】 金属-炭素複合体粒子の粉体バッチであって、前記複合体粒子が金属相および炭素相を含み、また前記複合体粒子がほぼ球状であり少なくとも70重量パーセントの炭素を含み、前記複合体粒子が約0.1 μm から約2

【請求項24】 前記複合体粒子の少なくとも約80重量パーセントが前記平均粒径の2倍以下であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項25】 前記粒子がほぼ球状であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項26】 前記金属相が貴金属を含んでいることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項27】 前記金属相が銀および銀の合金からなるグループから選択された金属を含んでいることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項28】 前記金属相が少なくとも約10nmの平均粒径を有する分散金属相を含んでいることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項29】 前記炭素相がほぼ結晶性であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項30】 前記炭素相がほぼ非結晶性であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項31】 前記粒子が金属の炭素に対する割合に基づいた理論濃度値の少なくとも約80パーセントの粒子濃度を有していることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項32】 前記複合体粒子が0.1原子パーセント以上の不純物を含まないことを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項33】 前記複合体粒子の約1重量パーセント以下のものは固い団粒の形態であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項34】 基盤へのスクリーン印刷に適した厚膜ペースト組成物であって、

a) 結合材相

b) 有機媒体相および

c) 金属相および炭素相からなる金属-炭素複合体粒子を含み、前記粒子がほぼ球状で前記金属相の少なくとも約50重量パーセントおよび少なくとも3重量パーセントの炭素を含んでおり、また前記複合体粒子が約0.1 μm から約10

0 μm の重量平均粒径であることを特徴とする粉体バッチ。

【請求項12】 前記複合体粒子が少なくとも約80重量パーセントの炭素を含んでいることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項13】 前記平均粒径の粒径が約0.3 μm から約10 μm の間であることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項14】 前記金属相が触媒的に活性な金属を含んでいることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項15】 前記金属相がプラチナ、銀、パラジウム、ルテニウム、オスミウムおよびそれらの合金からなるグループから選択されることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項16】 前記金属相がプラチナを含んでいることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項17】 前記金属相が平均粒径が約50ナノメートル以下の分散金属相を含んでいることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項18】 前記炭素相がほぼ結晶性であることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項19】 前記炭素相が少なくとも約50 m^2/g の表面積を有していることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項20】 前記金属相が少なくとも約50 m^2/g から1000 m^2/g の表面積を有していることを特徴とする請求項11記載の粉体バッチ。

【請求項21】 金属-炭素複合体粒子の粉体バッチであって、前記複合体粒子が金属相および炭素相を含み、また前記粒子が前記金属相の少なくとも約70重量パーセント、少なくとも3重量パーセントの炭素を含み、また前記粒子が約0.1 μm から約10 μm の重量平均粒径を有していることを特徴とする粉体バッチ。

【請求項22】 前記複合体粒子が前記金属相の少なくとも約80重量パーセントを含んでいることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

【請求項23】 前記平均粒径の粒径が約0.3 μm から5 μm の間であることを特徴とする請求項21記載の粉体バッチ。

μm の平均粒径を有していることを特徴とする機能相を含む厚膜ペースト構成。

【請求項35】 前記複合体粒子が、前記粒子の少なくとも約80重量パーセントは前記平均粒径の2倍以下の状態で分布する粒径分布を有することを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項36】 前記複合体粒子が前記金属相の少なくとも約80重量パーセントを含んでいることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項37】 前記金属相が少なくとも約10ナノメートルの平均粒径を有する分散金属相を含んでいることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項38】 前記重量平均粒径の粒径が約0.3 μm から約5 μm の間であることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項39】 前記重量平均粒径の粒径が3 μm 以下であることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項40】 前記複合体粒子の約1重量パーセント以下が固い団粒の形態であることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項41】 前記金属相が貴金属を含んでいることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項42】 前記金属相が銀を含んでいることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項43】 前記炭素相が結晶性炭素を含んでいることを特徴とする請求項34記載の厚膜ペースト構成。

【請求項44】 少なくとも一つの電極触媒層を含む電極触媒装置において、前記電極触媒層が平均粒径が約20 μm 以下の金属-炭素複合体粒子を含んでおり、また前記粒子がほぼ球状の形態であることを特徴とする電極触媒装置。

【請求項45】 前記粒子が少なくとも約3重量パーセントの炭素を含んでいることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項46】 前記平均粒径の粒径が少なくとも約0.3 μm であることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項47】 前記平均粒子の粒径が約 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項48】 前記電極触媒装置が燃料電池であることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項49】 前記金属-炭素複合体粒子がプラチナ、ルテニウム、オスミウム、およびそれらの合金からなるグループより選択された金属を含む金属相を含んでいることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項50】 前記金属-炭素複合体粒子が少なくとも約 $50\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する炭素相を含んでいることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項51】 前記金属-炭素複合体粒子が約 $50\text{m}^2/\text{g}$ から約 $1000\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する金属相を含んでいることを特徴とする請求項44記載の電極触媒装置。

【請求項52】 少なくとも一つの電極触媒層を含む電極触媒装置の製法であって、金属-炭素複合体粒子を基板上に付着させることによって前記電極触媒層を形成するステップを含み、前記複合体粒子の平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに前記粒子が実質的球状の形態であることを特徴とする電極触媒装置の製法。

【請求項53】 前記粒子が少なくとも約3重量パーセントの炭素を含んでいることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項54】 前記粒子の平均粒径が少なくとも約 $0.3\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項55】 前記粒子の平均粒径が約 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項56】 前記電極触媒装置が燃料電池であることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項57】 前記電極触媒装置が亜鉛-空気バッテリーであることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項58】 前記金属-炭素複合体粒子がプラチナ、ルテニウム、オス

a) 金属前駆体および炭素前駆体を含む液体からの液滴を噴霧を生成するステップと;

b) 前記液滴を移送ガスに移行させるステップと

c) 前記液滴を熱して水分を除去し金属-炭素複合体粒子を形成するステップを含む製造方法。

【請求項69】 前記移送ガスが窒素を含むことを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項70】 前記加熱のステップが前記液滴を約 500°C から約 1000°C の反応熱を有する加熱ゾーンに通過させるステップを含むことを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項71】 前記、ことを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項72】 前記液体が塩化白金酸、白金硝酸、白金硫酸塩および白金シュウ酸塩からなるグループから選択されたプラチナ金属前駆体を含む溶液であることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項73】 前記液体が塩化白金酸を含む溶液であることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項74】 前記液体が銀硝酸塩および銀カルボン酸塩からなるグループより選択された銀前駆体を含む溶液であることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項75】 前記液体がルテニウムニトロシル硝酸塩を含む溶液であることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項76】 前記炭素前駆体が粒子炭素の懸濁液を含むことを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項77】 前記炭素前駆体が半結晶状態の炭素の懸濁液を含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項78】 前記炭素前駆体が黒鉛炭素の懸濁液を含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項79】 前記炭素前駆体が非結晶炭素の懸濁液を含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

ミウム、およびそれらの合金からなるグループから選択された金属からなる金属相を含んでいることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項59】 前記金属-炭素複合体が少なくとも約 $50\text{m}^2/\text{g}$ 表面積を有する炭素相を含んでいることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項60】 基板上に伝導性トレースを形成する方法において、

a) 液体媒体に金属-炭素複合体粉末を分散させるステップと、

b) 前記金属-炭素複合体粉末を含む前記液体媒体を基盤表面上に塗布するステップ

を含み、前記金属-炭素複合体粉末が少なくとも約3重量パーセントの炭素を含み平均の粒径が約 $10\mu\text{m}$ 以下で、前記粒子のうち約1重量パーセント以下が固い団粒の形態であること金属-炭素複合体粉末で構成されることを特徴とする方法。

【請求項61】 前記粒子がほぼ球状であることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項62】 前記平均粒子の粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ から約 $5\mu\text{m}$ の間であることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項63】 前記方法がドクター・ブレードを使用して前記金属-炭素複合体粉末を付着させるステップを含んでいることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項64】 前記方法がインクジェット法を用いて前記金属-炭素複合体粉末を付着させるステップを含んでいることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項65】 前記塗布ステップがマイクロベンを用いて前記液状媒体を塗布するステップを含んでいることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項66】 前記塗布ステップが厚膜ペーストを用いて前記液状媒体を塗布するステップを含んでいることを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項67】 前記厚膜ペーストが光活性ペーストであることを特徴とする請求項66記載の方法。

【請求項68】 金属-炭素複合体粒子の製造方法であって、

【請求項80】 前記炭素前駆体が炭素含有溶液を含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項81】 噴霧を生成する前記ステップが超音波によって前記液体を噴霧化するステップを含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項82】 前記噴霧における液滴は平均で $10\mu\text{m}$ 以下の粒径であることを特徴とする請求項81記載の方法。

【請求項83】 前記噴霧生成のステップが前記液体をノズル噴霧装置を通過させるステップを含んでいることを特徴とする請求項68記載の方法。

【請求項84】 前記噴霧内の液滴が平均で約 $50\mu\text{m}$ 以下の粒径であることを特徴とする請求項83記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は金属-炭素複合体粉体及びその粉体をつくるための方法、及びその粉体を組み込んだ製品及び装置に関するものである。この粉体は好ましくはスプレイ転化プロセスでつくられる。

【0002】

(関連技術の説明)

多くの製品用途は金属-炭素複合体粉体を必要としている。そうした複合体粉体は以下の性質：高純度、制御された結晶性、小さな平均粒径、狭い粒径分布、球状粒子形態、制御された表面化学、制御された表面積、及び粒子の団粒化がほとんど、あるいはまったくないというような性質のうちの1つあるいはそれ以上を有しているべきである。そうした特性を必要とする金属-炭素複合体粉体の実例は、燃料電池及びバッテリーなどの電極触媒装置で有益なもの、及び伝導性ペースト及びインクなどである。

【0003】

形態可能で手で持てる電子装置の出現及び天然資源に対する制約の増大から電気自動車に対する需要の増大と共に、高性能で経済的な電源システムの急速な開発に対するニーズがある。そうした電源システムはバッテリーの使用によって達成されるエネルギー保存のためのより効率的な方法と、燃料電池の使用によって達成されるエネルギー発生のためのより改良された手段を必要としている。バッテリーは一次バッテリーと二次バッテリー（充電可能）バッテリーに分類することができる。

【0004】

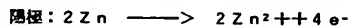
燃料電池は化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換することができる電気化学装置である。電気エネルギーは燃焼なしで作りだされ、ほとんど何の汚染も引き起こさない。燃料電池は化学反応物が連続的に燃料電池に与えられる際に化学エネルギーを電気エネルギーに変えるので、バッテリーとは違っている。燃料電池がきれいと、電位はゼロになる。その結果、燃料電池は通常電気エネルギー

負荷を1平方センチメートルあたりの0.42ワットの通常の電池性能と比較すると、1キロワット19グラムの白金が必要である。こゝでの電池が経済的に実用可能になるためには、電極触媒の大幅なコスト削減が必要である。しかしながら、貴金属の量を減らすことは、電池性能の改良に対する強力な需要が存在していることから、適切な解決方法ではない。自動車に適用する場合は、改良された出力密度が重要であり、静止機械で利用する場合は、高電圧効率が必要である。重要な技術的課題は空気を酸化剤として用いた改良陰極電極触媒性能である。

【0005】

同様の原理を利用したタイプのバッテリーは亜鉛-空気バッテリーで、これは酸素と亜鉛の酸化還元結合に依存している。亜鉛-空気バッテリーは、それらが空気からの酸素を燃料として消費し、毒性あるいは爆発性の成分を含んでおらず、大気圧で動作するので有利である。亜鉛-空気バッテリーは通常空気から酸素を吸収して動作し、酸素は酸素還元触媒を用いて還元される。触媒が還元されると、亜鉛金属は酸化される。放電中の2つの半反応は以下の通りである。

【0006】



亜鉛-空気バッテリーは一次バッテリーあるいは二次バッテリーのいずれとしても利用することができる。亜鉛-空気バッテリーは酸素を燃料として消費するが、それらは燃料供給源なしで永続的な電位をもっているため、通常燃料で基地とはみなされない。亜鉛-空気電子は放電中電極上で空気から酸素を吸収し、充電中電極から空気を放出する。

【0007】

通常、空気電極（陰極）は小さな穴あるいはポートを用いて空気に開放されているコンテナ内に内蔵された亜鉛電極（陽極）と交互に視座されている。バッテリー電池が放電されると、酸素は O_2 に還元され、亜鉛金属は Zn^{2+} に酸化される。すべての亜鉛が酸化されると、二次バッテリーは充電され、 Zn^{2+} は亜鉛金属に還元される。

ギ-の継続的な供給源として用いられており、燃焼エンジン、核電力、及び石炭火力発電所などの他の形態の継続的電気エネルギー生産と競合している。種々のタイプの燃料電池はその燃料電池内で用いられる電解質によって分類される。燃料電池の5つの主要なタイプはアルカリ性、溶融炭酸塩、磷酸、固体酸化物、及び陽子交換膜（PEM）あるいは固体ポリマー燃料電池である。

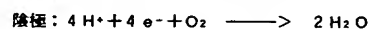
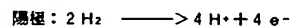
【0008】

燃料電池において、電気エネルギーに転化される化学エネルギーの供給源としてガスが用いられることが多い。こうしたエネルギー装置にとっての基本的な必要条件の1つは反応物の電気エネルギーへの効率的な触媒性転化である。こうした装置の大規模な商業化にとっての1つの重要な障害はこの転化プロセスのための優れた電極触媒材料の必要性である。

【0009】

PEM燃料電池スタックは数百の膜電極アセンブリ（MEA）によって構成されている。MEAは1つの陰極と1つの陽極を含んでおり、それぞれ、例えば炭素布で構成されている。陽極と陰極はその膜の両側に触媒層を有する陽子交換膜をその間に挟んでいる。水素が陽極にもたらされ、酸素が陰極に供給されると電圧が発生される。触媒層内の白金に基づく触媒によって触媒される反応で、水素はイオン化して陽子と電子を形成する。陽子は陽子交換膜を通じてその膜の反対側の触媒層に運ばれ、そこで別の触媒、通常は白金が白金合金が陽子と酸素の反応を触媒して水を形成する。

【0010】



陽極で形成される電子は電力を提供する電子回路を通じて陰極に送られる。

燃料電池をうまく商業化するために解決しなければならない重要な問題は、電池の性能と可動寿命である。燃料電池のコストの面でいうと、現在の燃料電池スタックは陽極と陰極のそれぞれの上の1平方センチメートルあたり約4ミリグラムの白金を載置した非支承白金ブラック電極触媒を含むMEAを用いている。この

【0011】

亜鉛-空気バッテリーが他の充電式バッテリーより優れている点は安全で、寿命が長く、軽量である点である。このバッテリーは毒性物質を含んでおらず、ほとんどのリチウムイオン・バッテリーの場合の2-4時間と比較して10-14時間と長い寿命を持っている。亜鉛-空気バッテリーは非常に軽量でもあり、優れた出力密度（重量または体積1単位あたりの電力）を保有し、携帯装置に理想的である。亜鉛-空気バッテリーに関連した2つの重要な問題は総電力が限定されていることと、充電可能性/サイクル寿命が貧弱であることである。

【0012】

特に、最新のエレクトロニクス装置に対する需要の高まりに対応しようとしているバッテリー製造業者にとって、電力は関心を寄せる主要な領域となっている。現在の亜鉛-空気バッテリーは特に低電力のラップトップ装置や比較的低い電力要求を有する他の携帯可能な装置で使用するには十分な電力を提供することができる。しかしながらほとんどのラップトップとその他の電子装置は現在の亜鉛-空気バッテリーの能力より高いレベルの電力を提供することができるバッテリーを必要としている。

【0013】

亜鉛-空気バッテリーの電力が低い主な理由は空気電極の触媒反応が非効率であると考えられている。亜鉛-空気バッテリーにおいては、空気から O_2 への転化を減らすために陰極で金属-炭素複合体粉体が用いられている。触媒と触媒周辺の局所的な微小構造及び隣接する炭素の低アクセス可能性が酸素還元効率において重要な役割を果たしていると考えられる。例えば、P.N. Rose et al., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 131, pg. 1742 (1984) 参照。

【0014】

充電性も亜鉛-空気バッテリーに関連した1つの問題である。現在の亜鉛-空気技術は安全で、非毒性、かつ軽量で寿命の長いバッテリーを提供することができる。しかしながら、多数の充電サイクルを繰り返した後はそれらのバッテリーは性能が低下してしまい、従って寿命は短い。亜鉛-空気バッテリーの寿命の短さは空気電極で用いられる触媒に関連していると考えられる。具体的に、これ

らのシステムで用いられる炭素の腐食が用量の損失と放電時間の低下につながると考えられている。結晶性、表面積、及び金属分散などの電力特性を制御することでこれらのバッテリーの性能を改善することができる。

【0015】

貴金属電極触媒物質を調整する方法が先行技術で知られている。Vanmontfoortらによる米国特許第4,052,336は、炭素上に金属の塩を吸着させてその金属塩の酸化物あるいは水酸化物を形成し、その酸化物あるいは水酸化物を金属に還元することで炭素基質上に活性貴金属触媒をつくるプロセスを開示している。この炭素担体は粒径が1 μ mから60 μ mと非常に広い範囲にわたっている多孔性活性炭素粒子で構成されている。この触媒は重量で貴金属の約0.1から約15パーセントを構成している。貴金属は上記炭素基質上に貴金属1グラムあたりの触媒活性が非常に高い非常に小さな結晶物の形状で付着されている。

【0016】

Jalanらによる米国特許第4,136,059は燃料電池の電極で使用するための電気化学的に活性な白金粒子をつくるための方法を開示している。これらの粒子は担体物質上に吸着されたコロイド状分散物（例えば、カーボン・ブラックなど）を提供するために、水中で塩素白金酸とナトリウム亜ジチオン酸塩を混合することで形成される。

【0017】

Wennerbergによる米国特許第4,482,641は金属が均一に分散された高表面積多孔性活性炭素基質を開示している。その物質は炭素前駆体と金属前駆体をスプレー乾燥して粒子を形成し、その後、不活性ガス下で、アルカリ金属水酸化物の存在下でそのスプレー乾燥された粒子を熱分解することで形成される。この熱分解ステップのための好ましい加熱方法は超短波加熱を用いた加熱である。これらの金属結晶は約5-30オングストロームの粒径を有しており、ケーキ状の構造を有する活性炭素上に配置されている。

【0018】

Ozinらによる米国特許第4,569,924はゼロ電荷小クラスター形態

ハフニウムなどの他の元素との合金を含んでいる。白金金属負荷は20-60重量%で、その合金の電気化学領域は約35m²/g以上である。

【0023】

Weissらによる米国特許第5,120,699は黒鉛担体上に0.01-5重量パーセントの白金を含んだ触媒を開示している。この黒鉛担体は約1-600 μ mからの粒径分布を有している。触媒物質は水素化反応のために用いられる場合優れた寿命を持っている。

【0024】

Callstromらによる米国特許第5,453,169は粒径が約1-20ナノメートルの範囲の黒鉛結晶を含んだガラス状炭素を含む電極触媒性物質を開示している。

【0025】

Hardsらによる米国特許第5,501,915は陽子伝導性ポリマーを含浸された粒子状炭素上に高度に分散された貴金属触媒を含む個体ポリマー燃料電池で使用するのに適した多孔性電極を開示している。

【0026】

上に述べた方法においては一般的には電極触媒性物質の組成及び微小構造、及び炭素表面上の金属の分散性と表面積に対する制御がうまくいかない。さらに、燃料電池内の炭素還元のために用いられる白金/ルテニウムなどの合金組成物は再生産が可能な方法ではつくられていない。基本的な粉体特性を制御することができないことは電極触媒性物質のさらなる発展開発にとっての大きな難点である。

【0027】

電極触媒装置に加えて、金属-炭素複合体粉体はマイクロエレクトロニクス装置内での電気的、熱的に伝導性のあるトレースにとって有益である。こうしたトレースは通常厚膜ペーストを用いて形成される。得られるトレースは低温で優れた柔軟性を示し、タッチ画面及び類似の装置を含めておくの装置にとって有益である。

【0028】

で炭素基質上に付着された銀などの活性金属を有する炭素合金直売を開示している。この触媒は金属が溶媒中に溶解するように有機液体溶媒中で低圧条件下で金属を揮発させることでつくられる。その複合体が炭素の表面上と炭素の孔内部に拡散するようにその溶媒を炭素と接触させる。

【0019】

Tamuraらによる米国特許第4,652,537は一酸化炭素を二酸化炭素に転化するのに有用な触媒を開示している。このプロセスは活性化された炭素を塩素白金酸と接触させるステップと、白金に吸着された塩素白金酸を還元剤で還元するステップと、過剰な還元剤を分解するステップを含んでいる。この触媒は好ましくは活性化された炭素1グラムあたり少なくとも約6ミリグラムの白金を含んでいる。活性化された炭素粒子は約0.4-約10ミリの平均粒径を有している。

【0020】

Itôhらによる米国特許第4,970,128は酸電解質燃料電池のための担持された白金合金電極触媒を開示している。この白金合金は白金、鉄、及び銅を含んでいる。電極触媒は通常の白金またはその他の多重成分合金電極触媒より優れた初期活性及び寿命を有している。Brandらによる米国特許第5,489,563は硝酸塩から炭素担体上に付着される白金/コバルト/クロミウム合金を開示している。

【0021】

Tachibanaによる米国特許第4,970,189は炭素質体内に1 μ m以下の平均粒径を有する金属の微粒子を含む多孔性の金属含有炭素物質を開示している。この方法は金属酸化物を有機物と混合するステップと、上記酸化物を酸化して金属粒子に転化させるステップを含んでいる。この触媒は約5-50重量%の金属を含んでいる。

【0022】

Keckらによる米国特許第5,068,161は燃料電池内での使用に適した電極触媒性物質を開示している。この物質は白金と、チタン、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ガリウム、ジルコニウム、あるいは

粉体特性及び従来の生産方法では困難、あるいは不可能な金属-炭素複合体組成物に対応できる汎用性に対する制御を可能にしてくれる金属炭素複合体粉体をつくることができる柔軟性に富んだ生産方法を提供するのが好適であろう。また、粒径、粒径分布、金属及び炭素の重力負荷、粉体の表面積、粉体の微小構造そして組成上の均一性に対する制御を行うことも好適であろう。

【0029】

（発明の詳細な説明）

本発明は一般的には金属-炭素複合体粉体及び金属-炭素複合体粉体をつくるための方法に関係している。本発明は複合体粉体を用いて製造された新しい製品及び装置にも関係している。ここで用いられる場合、金属-炭素複合体粉体あるいは金属炭素複合粒子とは純粋な金属あるいは金属合金、純粋な炭素相などの少なくとも第1の金属相を含んでいる。これらの粒子は好ましくは少なくとも3重量パーセント以上の炭素を含んでいる。本発明による粉体は金属粒子と炭素粒子の単なる物理的混合物ではなく、金属相と炭素相の両方を含む粒子で構成されている。

【0030】

本発明は一態様において、金属-炭素複合物を含む粒子製品をつくるための方法を提供する。望ましい粒子状生成物の少なくとも1つの前駆体である液体含有、流動可能な媒体がエアロゾル状に転化され、その媒体の液滴がキャリア・ガス内に分散、懸濁される。次にエアロゾル内の液滴から得られる液体を取り除いて望ましい複合体粒子を分散状態で形成させるようにする。1つの実施の形態で、上記粒子をそれが分散状態にある間に粒子に結晶化、再結晶化、あるいは形態的変化などの組成的あるいは構造的改変を行う。ここでしばしば用いられる粉体という語は本発明による粒子状生成物を指している。しかしながら、粉体という用語はその粒子状生成物が乾燥していたり、あるいはいずれかの特定の環境になければならないということを意味してはいない。この粒子状生成物は通常は乾燥状態で製造されるが、この粒子状生成物はペーストあるいはスラリーなどの湿った環境に置かれてもよい。

【0031】

本発明のプロセスは小さな重量平均粒径を有する細かに分析された複合体粒子の生産に特によく適している。粒子を好ましい重量平均粒径内にすることに加えて、これらの粒子は狭い粒径分布で好適に生産され、それによって多くの使用目的にとって望ましい粒径均一性を提供してくれる。

【0032】

さらに、本発明による方法はいろいろな組成、結晶性、形状、及び微小構造を有する複合体粒子の製造に対してかなりの柔軟性を提供してくれる。例えば、金属相を炭素基質全体に均一分散することができる。他の形状及び微小構造も可能である。

【0033】

図1で、本発明のプロセスの1実施形態について述べる。望ましい粒子の前駆体を含む液体供給原料2とキャリア・ガス104がエアロゾル発生装置106に送られて、そこでエアロゾルがつくられる。このエアロゾル108はその後炉110に送られて、エアロゾル108内の液体が除去されて、炉110を出て行くガス内に分散、懸濁された粒子112が生成される。そして、粒子112は粒子回収装置114内に回収されて、粒子状生成物116が生成される。

【0034】

ここで用いられている液体供給原料102はその供給原料が流動性の媒体であるように、流動可能な1つまたは複数の液体を主成分として含んでいる。液体供給原料102は液体成分だけで構成される必要はない。液体供給原料102は1つまたは複数の液相だけで構成されていてもよいし、液相に懸濁された粒子状物質を含んでいる場合もある。しかしながら、液体供給原料102は霧化されてエアロゾル108を形成するために十分に小さな粒径の液滴を形成することができなければならない。従って、液体供給原料102が懸濁された炭素粒子など懸濁された粒子を含んでいる場合は、これらの粒子はエアロゾル108内の液滴の粒径と比較して相対的に小さくなければならない。こうした懸濁粒子は通常粒径が1μm以上であってはならず、好ましくは約0.5μmより小さく、より好ましくは約0.3μm以下、そして最も好ましくは約0.1μm以下の粒径である。最も好ましくは、この懸濁された粒子はコロイド状である。懸濁された粒子は細

の前駆体が第2の液相内にあってもよい。

【0038】

キャリア・ガス104は液体供給原料102からつくりだされる液滴がエアロゾル形態で分散できるよういずれかのガス性媒体で構成されてもよい。キャリア・ガス104はそのキャリア・ガスが粒子112の形成に拘わらないという意味で不活性であってもよい。また、このキャリア・ガスは粒子112の形成に関与する1つあるいは複数の活性成分を有していてもよい。その点で、キャリア・ガスは炉110内で反応して粒子112の形成に寄与する1つまたは複数の活性成分を有していてもよい。本発明による好ましいキャリア・ガスは水素及び窒素の混合物を含んでいる。

【0039】

エアロゾル発生装置106は液体供給原料102を霧化して、キャリア・ガス104が液滴を分散させ、エアロゾル108を形成できるような方法で液滴を形成する。この液滴は液体供給原料102からの液体を含んでいる。液滴は液体によりその液滴中に保持されるような1つまたは複数の小さな粒子などの非液体物質を含んでいてもよい。例えば、その複合体粒子の1つの相が懸濁された前駆体粒子の形状でその液体供給原料内に存在し、その第2の相が炉110内でその液体供給原料102の液相内の1つまたは複数の前駆体からつくりだされてもよい。さらに、単にそれらの粒子を炉110内での処理後、あるいは処理中に行われる組成的あるいは構造的改造のためにそれら分子を分散させるという目的のためだけにそれら前駆体粒子が液体供給原料102内、従ってエアロゾル108の液滴内に含まれるような場合もあるであろう。

【0040】

本発明の1つの重要な態様は小さな平均粒径の、そして好ましくは粒径分布範囲が狭い液滴でエアロゾル108を発生させることである。こうした方法で、粒子112は望ましい小さな粒径、そして狭い粒径分布でつくりだされ、これは多くの用途のために好適である。

【0041】

エアロゾル発生装置106は好ましくは約1μm、好ましくは約2μmの下限

かに分割された粒子、あるいは団粒化されたより小さな一次粒子で構成される団粒物質であってもよい。例えば、0.5μmの粒子はナノメートル・サイズの一次粒子の団粒であってもよい。液体供給原料102が懸濁された炭素粒子を含んでいる場合、その炭素粒子は通常液体粒子の3-15重量パーセントを含んでいる。

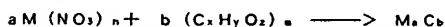
【0035】

上に示したように、液体供給原料102は粒子112調製のための1つあるいは複数の前駆体を含んでいる。前駆体は液体供給原料102の液相あるいは固相の物質である。しばしば、この前駆体はその液体供給原料102内の液体溶媒内に溶解された塩などの物質である。この前駆体は炉内部で、粒子112の生成に役立つ1つまたは複数の反応を受ける。また、前駆体物質は実質的な化学反応を受けずにその粒子112の形成に寄与する場合もある。これは、例えば、液体供給原料102が前駆物質として炉110内部でほとんど化学的な修飾を受けない懸濁された炭素粒子を含んでいる場合などである。いずれにせよ、粒子112は少なくともその前駆体にもともと起因する少なくとも1つの成分を含んでいる。

【0036】

金属炭素複合体粉体の生成のために、液体供給原料102は複数の前駆体物質を含んでおり、それは単一の相に共に存在している場合もあれば、複数の相に個別に存在している場合もある。例えば、液体供給原料102は1つの液体媒体内に複数の前駆体を溶けた状態で含んでいる場合もある。そうした前駆体溶液及び金属-炭素複合体粉体を形成する反応の実例は以下のような場合を含んでいる。

【0037】



液体炭素前駆体の使用により通常アモルファス炭素が生成し、これは多くの応用例にとって好ましくない場合がある。別に、1つの前駆体物質は固体粒子状相であり（例えば、粒状炭素）、第2の前駆体物質が液相（例えば、金属塩）であってもよい。好適に、高結晶性炭素を選択して高結晶性（黒鉛）炭素相を有する複合体粒子をつくりだすことができる。また、液体供給原料102が乳濁液で構成されている場合の時など、1つの前駆体物質は1つの液相内にあって、第2

、そして上限としては約20μm、好ましくは約10μm、より好ましくは約7μm、そして最も好ましくは約5μmの範囲の重量平均粒径を有する液滴を含むようにエアロゾル108を生成することができる。多くの用途の場合、約2μmから約4μmの範囲の重量平均液滴粒径が好ましい。エアロゾル発生装置はまた、より狭い粒径分布を有するようにエアロゾル108をつくりだすこともできる。好ましくは、そのエアロゾル内の液滴は、その液滴の少なくとも約70%（より好ましくは少なくとも約80重量パーセント、そして最も好ましくは少なくとも約85%）の液滴が約10μm、より好ましくは少なくとも約70重量パーセント（より好ましくは少なくとも約80重量パーセント、そして最も好ましくは少なくとも約85重量パーセント）が5μm程度以上である。さらに、好ましくは約30重量パーセント以下、好ましくは約25重量パーセント以下、そして最も好ましくは約20重量パーセント以下の液滴がエアロゾル108内で重量平均液滴粒径の2倍以上の大きさを有している。

【0042】

本発明の別の重要な態様は過剰な量のキャリア・ガス104を消費せずにエアロゾルを発生させることである。エアロゾル発生装置106はそれが液滴形状で高含量あるいは高濃度の液体供給原料102を含むようにエアロゾル108をつくりだすことができる。この点で、エアロゾル108は好ましくはエアロゾル108の1立方センチメートルあたり約 1×10^6 個の液滴、より好ましくは1立方センチメートルあたり約 5×10^6 個以上の液滴、さらにより好ましくは1立方センチメートルあたり約 1×10^7 個の液滴、そして最も好ましくは1立方センチメートルあたり約 5×10^7 個の液滴を含んでいる。エアロゾル発生装置106がそうした高含量エアロゾル108をつくりだすことができるというのは液滴平均粒径が小さく、液滴粒径分布が狭い液滴108の高品質を考えれば驚くべきことである。一般的に、エアロゾル内の液滴含量はエアロゾル108内のキャリア・ガス104に対する液体供給原料102の体積比率はエアロゾル108内のキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.04ミリリットル以上、より好ましくはエアロゾル108内のキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.083ミリリットル以上、より好まし

くはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が0.167ミリリットル以上、さらに好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.25ミリリットル以上、そして最も好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が0.333ミリリットル以上である。

【0043】

高含量エアロゾル108をつくりだすエアロゾル発生装置106のこの能力はエアロゾル発生装置106が行うことができる以下に詳細に述べるような高液滴出力量を考えればさらに驚くべきである。エアロゾル108内の液体供給原料102の濃度が液体供給原料102の具体的な成分と属性、特にエアロゾル108における液滴の粒径に依存することは明らかであろう。例えば、平均液滴粒径が2 μ mから約4 μ mの範囲であった場合、液滴含量は好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.15ミリリットル以上、より好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.2ミリリットル以上、さらにより好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.25ミリリットル以上、そして最も好ましくはキャリア・ガス104の1リットルあたり液体供給原料102が約0.3ミリリットル以上である。ここでキャリア・ガス104のリットルという場合に、キャリア・ガス104は標準的な温度及び圧力条件下で占める体積を示している。

【0044】

炉110はエアロゾル108の液滴から液体を蒸発させて、粒子112の形成を可能にするためにエアロゾル108を加熱するのに適したいずれの装置であってもよい。最大平均ストリーム温度、あるいは反応温度は炉内に流れている時にエアロゾル・ストリームが達成できる最大平均温度を指している。これは一般的には炉内に挿入される温度プローブで判定される。本発明による好ましい反応速度について以下により詳細に述べる。

【0045】

より長い滞留時間を実現することが可能であるが、多くの用途においては炉1

10。こうしたチューブは例えばムライト、シリカ、あるいはアルミナなどのセラミック素材であってもよい。石英チューブも好適に使用できる。また、チューブは金属製であってもよい。金属製チューブを使用することの利点は低コスト、急激な温度勾配、そして大きな熱ショックに耐える能力、加工性及び可溶性、そしてそのチューブと他の処理装置との間の密封が簡単であることである。金属製チューブの使用に伴う問題は作動温度に限界があること、そして一部の反応システムで反応性が増大することである。本発明の1実施形態では、チューブは内部をアルミナなどの耐火性金属で被覆された金属チューブである。

【0048】

金属チューブが炉110内で使用される場合、それは好ましくは330ステンレス・チューブなどの高ニッケル含有量ステンレス・スチール合金、あるいはニッケルに基づく超合金である。上に述べたように、金属チューブを用いることの大きな利点の1つは他の処理装置で密封することが比較的簡単であることである。その点で、フランジ取付け具を他の処理装置で密封するためにそのチューブに直接溶接することができる。通常、粒子製造中に約1100℃の最大チューブ壁面温度を必要としない粒子をつくる場合に金属チューブが好ましい。

【0049】

より高い温度が必要な場合、通常はセラミック・チューブが用いられる。セラミック・チューブに伴う1つの重要な問題は、特に本発明においてしばしばそうであるようにそれらのチューブの末端が比較的高い温度に保持されている場合に、それらのチューブを他の処理装置で密封するのが難しい場合があることである。

【0050】

また、本発明について好ましい炉反応器を主に参照して説明したが、特に言及のない場合、火炎反応器あるいはプラズマ反応器を含む他の熱的反応器を代わりに用いることができるであろう。しかしながら、均一なストリーム温度を達成する上での炉の全体として均等な加熱特性の故に、炉反応器が好ましい。

【0051】

粒子回収装置114は粒子112を回収して粒子状生成物116を生成するた

10内での加熱ゾーンでの滞留時間が一般的には約4秒以下であり、約2秒以下であることが好ましく、約1秒以下であることがより好ましく、約0.5秒以下であることがより好ましく、そして約0.2秒以下であることが最も好ましい。しかしながら、この滞留時間は粒子112が与えられた熱伝導率に対して望ましい最大ストリーム温度を必ず達成するのに十分な長さでなければならない。この点で、滞留時間が非常に短い場合は、粒子112が望ましい温度範囲内で最大温度を達成できる限り、熱伝導率を増大させるためにより高い炉温度を用いることができるであろう。しかしながら、こうした作動モードは好ましくない。また、ほとんどの場合、炉110内の加熱ゾーンのほぼ終わりに来るまでは炉110内で最大ストリーム温度が達成されないようにするのが好ましい。例えば、加熱ゾーンはしばしばそれぞれ個別に制御可能な複数の加熱部を有している場合がある。最大ストリーム温度は通常は最後の加熱部に来るまでは達成されるべきではなく、そしてより好ましくはその最後の加熱部の終わりに達するまで達成されるべきではない。これは材料の伝熱損失の可能性を減らす上で重要である。また、本明細書で使われる場合、滞留時間とは1つの材料が関連する処理装置を通過するための実際の時間を意味している。炉の場合、これは加熱によるガス膨張による速度の増大効果も含んでいる。

【0046】

通常、炉110はチューブ状の炉であり、従って、炉内に流入し、それを通過するエアロゾル108はその上で液滴が集められてしまうような鋭角的な突起部分には遭遇しない。鋭角的な表面での凝集で液滴が失われると、粒子112の収量が低下してしまう。さらに、鋭角的なエッジ部分で液体が蓄積されると望ましくない程度の多量の液滴がエアロゾル108内に再放出されてしまう場合があり、これは望ましくない程度に大型の粒子による粒子状生成物の汚染を引き起こしてしまう場合がある。また、時間が経過すると、鋭角的な表面でのそうした液体回収は処理装置の汚損を引き起こしたり、処理性能を損なってしまう場合がある。

【0047】

炉110はいずれの適切な材料でつくられた加熱チューブでも含むことができ

る。これらのいずれの適切な装置であってもよい。この粒子回収装置114の1つの好ましい実施形態は、ガスからの粒子112を分離するために1つまたは複数のフィルターを用いている。そうしたフィルターはバッグ・フィルターを含め、どんなタイプのものでもよい。粒子回収装置の別の好ましい実施形態は粒子112を分離するために1つあるいは複数のサイクロンを用いている。粒子発生装置114内で用いることができる他の装置としては静電沈殿装置がある。また、回収は主に粒子112が懸濁されているガス・ストリームの凝縮温度より高い温度で行われるべきである。さらに、回収は粒子112の団粒化を防ぐのに十分な程度に低い温度で行われるべきである。

【0052】

エアロゾル発生装置106は本発明のプロセスの操作にとってかなりの重要性をもっており、これは前に述べたように高い液滴含量を有する高品質エアロゾルをつくりだすことができなければならない。図2を参照して、本発明によるエアロゾル発生装置106について説明する。エアロゾル発生装置106はそれぞれトランスデューサ・ハウジング122に搭載される複数の超音波トランスデューサ・ディスク120を含んでいる。トランスデューサ・ハウジング122はトランスデューサ取付け板124上に搭載されて、一連の超音波トランスデューサ・ディスク120を形成する。これら超音波トランスデューサ・ディスク120のためにはいずれの適切な間隔を用いてもよい。多くの場合、4センチメートル程度の超音波トランスデューサ・ディスク120の中心間隔で十分である。図2に示されるように、エアロゾル発生装置106は7×7配列で49個のトランスデューサを含んでいる。このアレイ構成は図3に示す通りで、この図はトランスデューサ取付け板124上に搭載されたトランスデューサ・ハウジング122を示している。

【0053】

さらに図2で、トランスデューサ・ディスク120に対して一定の間隔を置いて配置されたセパレータ126は底部保持板128と上部保持板130との間に保持されている。ガス伝導チューブ132はガス分散マニフォルド134に接続されており、このガス分散マニフォルド134はガス伝導ポート136を有して

いる。ガス分散マニフォルド134は発生装置蓋140で覆われている発生装置本体138内に収容されている。トランスデューサ・ディスク120を駆動するための回路を有するトランスデューサ駆動装置144は電気ケーブル146を介してトランスデューサ・ディスク120と電氣的に接続されている。

【0054】

図2に示されているように、エアロゾル発生装置106の作動中、トランスデューサ・ディスク120は電気ケーブル146を介してトランスデューサ駆動装置144によって起動される。トランスデューサは好ましくは約1MHzから約5MHz、より好ましくは1.5MHzから約3MHzの範囲の周波数で振動する。よく用いられる周波数は約1.6MHz及び約2.4MHzである。さらに、トランスデューサ・ディスク110のすべては狭い液滴粒径分布を有するエアロゾルが望ましい場合、ほぼ同じ周波数で作動されるべきである。これが重要なのは市販されているトランスデューサが厚みで最大10%程度異なる可能性があるからである。しかしながら、トランスデューサ・ディスク120は中央トランスデューサ周波数の5%以上及び以下の範囲内、より好ましくは2.5%以内、最も好ましくは1%の範囲内で作動するのが好ましい。これは、それらがすべて中央トランスデューサ厚みの5%以内、より好ましくは2.5%以内、そして、最も好ましくは1%以内を有するようにトランスデューサ・ディスク120を慎重に選択することで達成することができる。

【0055】

液体供給原料102は供給原料取入口149を通じて流入し、流動経路150を通じて流れ、供給原料取出口152を通じて出て行く。超音波透過性流体、通常水が水取入口154を通じて流入し、水槽容積156を満たし、流動経路158を通じて流れ、水取出口160を通じて出て行く。トランスデューサ・ディスクを冷却し、超音波透過性流体の過熱を防ぐために、超音波透過性流体の流量を適切なレベルに設定することが重要である。トランスデューサ・ディスク120からの超音波信号はその超音波透過性流体を介し、水槽156を通じ、最終的にはセパレータ126を通じて、流動経路150内の液体供給原料102内に到達する。

図2に示してあるように、エアロゾル発生装置106のもうひとつの重要な特徴はセパレータ126の使用であって、これはトランスデューサ・ディスク120をししばしば非常に腐食性が高い液体供給原料102との直接の接触から護るためのものである。セパレータ126のトランスデューサ・ディスク120の頂部より上の高さは通常はできるだけ小さくすべきで、多くの場合、約1センチメートルから約2センチメートルの範囲である。超音波トランスデューサ・ディスク120の頂部より上の流動経路内の液体供給原料の上部はエアロゾル発生装置がセパレータ126を含んでいるかどうかには関係無く、通常、約2センチメートルから約5センチメートルの範囲で、約3-4センチメートルの距離が望ましい。エアロゾル発生装置106はセパレータ126なしでも構成可能であるが、その場合液体供給原料102はトランスデューサ・ディスク120と直接接触しており、腐食性が非常に高い液体供給原料102はしばしばトランスデューサ・ディスク120の早期の故障を引き起こしてしまう場合がある。超音波結合を行わせるために水槽容積156内で超音波透過性流体の使用と組み合わせるとセパレータ126を用いると、超音波トランスデューサ120の寿命がかなり延びる。しかしながら、セパレータ126を使用することの1つの欠点は霧化円錐部162からの液滴生産の量が減ってしまうことで、その減少量はしばしば液体供給原料102が超音波トランスデューサ・ディスク102と直接接触している構成の場合と比較して2分の1あるいはそれ以下である。しかしながら、セパレータ126を用いても、本発明に従って用いられるエアロゾル発生装置106は上に述べたように高液滴含量のエアロゾルを大量につくりだすことができる。セパレータ126のための適切な材料は、例えば、(DuPont社から市販されているKapton®膜)などのポリアミド類、及びその他のポリマー、ガラス、そしてプレキシガラスなどである。セパレータ126に対する主な必要条件は、それが超音波透過性で、腐食に対して抵抗性があり、そして防水性であることである。

【0059】

セパレータ126の使用に代わる1つの代替方式は腐食抵抗性保護皮膜を超音波トランスデューサ・ディスク120の表面上に被覆して、それによって液体供給原料102が超音波トランスデューサ・ディスク120の表面に接触すること

【0056】

超音波トランスデューサ・ディスク120からの超音波信号により霧化円錐部162はトランスデューサ・ディスク120に対応する位置にて液体供給原料102中で展開する。キャリア・ガス104がガス移送管132内に導入され、ガス移送ポート136を介してその霧化円錐部の近くまで運ばれる。キャリア・ガスの噴流はガス移送ポート136から霧化円錐部162上に衝突するような方向に出て行き、それによって霧化円錐部162から発生中の液体供給原料102の霧化液滴を掃引してエアロゾル108をつくりだし、このエアロゾル108はエアロゾル出口開口部164を通じてエアロゾル発生装置106から出て行く。

【0057】

キャリア・ガス104の効率的な使用はエアロゾル発生装置106の重要な側面である。図2に示されているエアロゾル発生装置106の実施の形態は1つの霧化円錐部162あたり2つのガス出口を有しており、これらのガス出口は霧化円錐部162間に形成されるトラフ上の液体媒体102上に配置されており、出て行くキャリア・ガス104が霧化円錐部162の表面上で水平方向に向けられて、それによって、液滴が超音波でエネルギーを付与された霧化円錐部162の周辺で形成される時に液滴を有効、効率的に掃引するために液体供給原料102の重要な部分にキャリア・ガス104が効率的に分散されるようにする。さらに、少なくとも、それを通じてキャリア・ガスがガス移送管から出て行くそれぞれのガス移送ポート136の開口部の一部はキャリア・ガス104が向けられる霧化円錐部の頂点より下側に位置していることが好ましい。ガス移送ポート136のこうした相対的位置関係はキャリア・ガス104を効率的に用いる上で非常に重要である。ガス移送ポート136の向きも重要である。好ましくは、ガス移送ポート136は霧化円錐部162でキャリア・ガス104の噴流を水平方向に向けるように配置されている。エアロゾル発生装置106は、ガス移送を液滴形成の位置に効率的に向けることができないエアロゾル発生装置設計と異なり、キャリア液体102の液滴の大きな含量を有するエアロゾル108の発生を可能にしてくれる。

【0058】

を防ぐ方法である。超音波トランスデューサ・ディスク120が保護皮膜を有している場合は、エアロゾル発生装置106は通常水槽容積156なしで構成され、液体供給原料102は超音波トランスデューサ・ディスク120上に直接流れることになる。こうした保護皮膜材料の例としては、金、TEFLON™、エポキシ類、及び種々のプラスチック類である。こうした皮膜は一般的にはトランスデューサの寿命をかなり延長してくれる。また、セパレータ126なしで作動される場合、エアロゾル106は通常、セパレータ126が用いられる場合と比較して大幅に液滴含量が高いエアロゾル108をつくりだす。

【0060】

本発明のエアロゾル発生装置106の作動に関する1つの驚くべき発見は、液体供給原料102の温度によってエアロゾル内の液滴含量が影響される場合があることである。液体供給原料102が昇温状態の水性液体を含んでいる場合、液滴含量はかなり上昇する。液体供給原料102の温度は好ましくは約30℃以上、より好ましくは35℃以上、そして最も好ましくは約40℃以上である。しかしながら、温度が高くなりすぎると、エアロゾル108内の液滴含量に対しては悪影響が生じる。従って、エアロゾル108がつくられる液体供給原料102の温度は通常は約50℃より低くしなければならず、好ましくは約45℃以下である。液体供給原料102はいずれの適切な方式でも望ましい温度に保持することができる。例えば、エアロゾル発生装置106のうちの液体供給原料102がエアロゾル108に転化される部分は定常的な昇温状態に維持することができる。また、液体供給原料102はエアロゾル発生装置106とは切り離されている恒温槽からエアロゾル発生装置106に提供することも可能であろう。超音波発生装置106はセパレータ126を含んでおり、超音波トランスデューサ・ディスク120に近接した超音波透過性流体も液体供給原料102に関して述べたのと同様の昇温状態であるのが好ましい。

【0061】

超音波トランスデューサのアレイに基づくエアロゾル発生装置106の設計は汎用的であり、種々の特別な用途のための種々の異なった発生装置サイズに対応するために容易に改変することができる。エアロゾル発生装置106は望ましい

数だけの複数の超音波トランスデューサを含むように構成されてもよい。しかしながら、より小規模な生産の場合でも、エアロゾル発生装置106は少なくとも9個の超音波トランスデューサを有しており、より好ましくは少なくとも16個の超音波トランスデューサ、そしてさらに好ましくは少なくとも25個の超音波トランスデューサを有している。しかしながら、大規模な生産を行う場合は、エアロゾル発生装置106は少なくとも400個の超音波トランスデューサ、より好ましくは少なくとも1000個の超音波トランスデューサ、そしてさらに好ましくは少なくとも4000個の超音波トランスデューサを含んでいる。いくつかの大規模な用途においては、エアロゾル発生装置は少なくとも10000個の超音波トランスデューサを有している。

【0062】

図4-21は400個の超音波トランスデューサのアレイを含むエアロゾル発生装置106の構成を示す。先ず図4及び5で、トランスデューサ搭載板124はそれぞれ100個の超音波トランスデューサで構成される4つのサブアレイ170で配列された400個の超音波トランスデューサの構成と共に示されている。トランスデューサ搭載板124は前に図2を参照して述べた水槽容積156と類似の水槽内の超音波透過性流体、一般的には水を保持するための一体化された垂直方向壁172を有している。

【0063】

図4及び5に示されているように、400個のトランスデューサ取付け用レセプタクル174が望ましいアレイのための超音波トランスデューサを搭載するためにトランスデューサ取付け板124内に設けられている。図6に、1つのトランスデューサ取付け用レセプタクル174の側面図が示されている。取付けシート176は搭載のために超音波トランスデューサを受容し、取付けられた超音波トランスデューサはねじ穴178を介して所定の場所に固定される。取付け用レセプタクル176に対面してフレアの入った開口部180が設けられ、その開口部180を通じて、上に図2に関連して述べたようにエアロゾル108を発生させる目的で超音波信号を発信することができる。

【0064】

れた上部保持板130を有しており、セパレータ126（図示せず）がエアロゾル発生装置106が組み立てられた場合に底部保持板128と上部保持板130との間に保持される状態で示されている。液体供給原料ボックス190はエアロゾル発生装置の作動中に液体供給原料102を受け入れるための垂直方向に延びた壁面192を含んでいる。図9及び10に供給原料取入れ口148と供給原料取出口152が示されている。調節可能な堰198はエアロゾル発生装置106の作動中、液体供給原料ボックス190内の液体供給原料102の液位を判定する。

【0068】

液体供給原料ボックス190の上部保持板130は80の開口部194を有しており、これらはそれぞれ20の開口部194で構成される4つのサブグループ196で配列されている。上部保持板130の開口部194はサイズが（図8に示す）底部保持板128の開口部184と対応している。エアロゾル発生装置106が組み立てられると、上部保持板130の開口部194と底部保持板128の開口部184の位置が揃えられ、セパレータ126がその間に配置されて、エアロゾル発生装置106が作動中、超音波信号が通過できるようにする。

【0069】

図9-11で、複数のガス管フィードスルー孔202が垂直方向に延びた壁面を通じて液体供給原料ボックス190の供給原料取入れ口148と供給原料取出口152を含むアセンブリのいずれかの側に延びている。ガス管フィードスルー孔202はそれを通じて図11に示す設計を有するガス管208を挿入できるように設計されている。エアロゾル発生装置106が組み立てられると、ガス管208が各ガス管フィードスルー孔202を通じて挿入され、エアロゾル発生装置106の作動中に液体供給原料ボックス190内に展開する霧化円錐部にガスを移送するために、ガス管208内のガス移送ポート136が適切に配置され、上部保持板130内の開口部194に近接した位置の近くに位置的に合わせられる。ガス移送ポート136は通常約1.5ミリメートルから約3.5ミリメートルの範囲の孔である。

【0070】

さらに、トランスデューサ取付け板124の別の構成のための好ましいトランスデューサ取付け構成を図7に示す。図7に示されているように、超音波トランスデューサ・ディスク120はネジ溝を切ったレセプタクル179内にねじ込まれる圧縮ネジ177を使用してトランスデューサ取付け板124に取付けられる。

【0065】

圧縮ネジ177は超音波トランスデューサ・ディスクに力を加えて、トランスデューサ取付け板上のO-リング・シート182内に配置されているO-リング181を圧縮させてトランスデューサ取付け板124と超音波トランスデューサ・ディスク120間に密封状態を形成する。超音波トランスデューサ・ディスク120に対するO-リングの密着が保護シールの外側端部の内側にあつて、液体が超音波トランスデューサ・ディスク120の端部から保護用表面皮膜の下側に入りこむのを防ぐので、上に述べたように、このタイプのトランスデューサ取付けは超音波トランスデューサ・ディスク120が保護用表面皮膜を含んでいる場合に特に好ましい。

【0066】

図8で、400個のトランスデューサのアレイのための底部保持板128はトランスデューサ取付け板124と（図4-5に示すように）係合する構成を有する。底部保持板128は80個の開口部を有しており、これらの開口部はそれぞれ20の開口部184で構成される4つのサブグループ186で構成されている。底部保持板128がトランスデューサ取付け板124と係合してトランスデューサ取付け板124と底部保持板128との間に水槽のための容積空間をつくりだす場合、これらの開口部184のそれぞれは（図4-5に示すように）5つのトランスデューサ取付け用レセプタクルに対応する。従って、開口部184は超音波トランスデューサによって発生された超音波トランスデューサ信号が底部保持板を通じて発信されるための経路を与える。

【0067】

図9及び10で、400個のトランスデューサ・アレイのための液体供給原料ボックス190は（図8に示される）底部保持板126上に取付けるように設計さ

図12は液体供給原料190の部分図で、ガス管208A、208B、及び208Cは上部保持板130の開口部194に近接して配置される。図12には、エアロゾル発生装置106が組み立てられた場合に超音波トランスデューサ・ディスク120が占有する相対的な位置も示されている。図12に示されているように、上記アレイの端部にあるガス管208Aは5つのガス移送ポート136を有している。ガス移送ポート136のそれぞれはキャリア・ガス104をエアロゾル発生装置106の作動時に超音波トランスデューサ・ディスク120の上部に展開されるそれぞれの霧化円錐部に移送する。上記アレイの端部から延びるガス管208Bはガス管208の両側にそれぞれ5個づつ、全部で10個のガス移送ポート136を有する短い管である。従って、ガス管208Bは10個の超音波トランスデューサ・ディスク120のそれぞれに対応する霧化塩水分にガスを移送するためのガス移送ポート136を有している。第3のガス管208Cは10個の超音波トランスデューサ・ディスク120に対応する霧化円錐部にガスを移送する10個のガス移送ポート136も有しているより長めの管である。従って、図12に示される構成は1個の超音波トランスデューサ・ディスク120あたり1つのガス移送ポートを含んでいる。この場合のガス移送ポート136の密度は1つの超音波トランスデューサ・ディスク120あたり2つのガス移送ポートを含む図12に示すエアロゾル発生装置106の実施の形態の場合より低い。図12に示す構成はそれでもガスを不必要に浪費することなく、高密度、高品質のエアロゾルをつくりだすことができる。

【0071】

図13に、図11に示されているガス分散構成におけるガス管208A、208B、及び208Cに関して示されているように、ガス管208の両側に配置されたガス移送ポートからキャリア・ガス104を移送するためのガス分散構成を有するエアロゾル発生装置106の作動中の霧化円錐部162に対するキャリア・ガス104の流れを示している。キャリア・ガス104はガス管208のそれぞれからの両方の方向を導引する。

【0072】

キャリア・ガス104の別の、そして好ましい流れを図14に示す。図14に

示されるように、キャリア・ガス104は各ガス管208の一方の側だけから移送される。これによって、すべてのガス管208から中心部212に向けてのキャリア・ガスの導引をもたらす。これによってエアロゾル発生率のより均一なパターンがもたらされ、これはエアロゾルをつくるためのキャリア・ガス104の使用効率を大幅に向上させる。従って、発生されるエアロゾルには液体液滴がより多く含まれる傾向がある。

【0073】

エアロゾル発生装置106内でキャリア・ガスを分散させるための別の構成を図15及び16に示す。この構成においては、ガス管208はガス移送プレート216のガス・フロー穴218に近接したガス分散プレート216から吊り下げられている。エアロゾル発生装置106内で、ガス分散プレート216は液体供給原料上に取付けられ、ガス・フロー穴はそれぞれその下側の超音波トランスデューサと対応して配置されている。図16で、超音波発生装置106が作動中、霧化円錐部162はガス管208内のポートから延びたキャリア・ガス104が霧化円錐部に衝突し、ガス・フロー穴を通じて上方に流れるようにガス・フロー穴218を通じて展開する。従って、ガス・フロー穴218はエアロゾル形成のために霧化円錐部162の周辺にキャリア・ガス104を効率的に分散させるのを支援するように機能する。なお、ガス分散プレート218はいずれの数のガス管208及びガス・フロー穴218にでも対応できるようにすることができ、説明の都合上、図15及び19に示される実施の形態は2つのガス管208と16個のガス・フロー穴218だけを有している構成を示している。また、ガス管208なしで、ガス分散プレート216だけを単独で使用することも可能であろう。その場合、エアロゾル発生を効率的に行うために、ガス分散プレート216の下側でキャリア・ガス104の圧力は若干の陽圧に維持され、ガス・フロー穴218はガス・フロー穴218を通じてのキャリア・ガス104の適切な速度を維持するように大きさが調節される。しかしながら、そのモードで動作させるのは相対的に複雑であるので、こうした構造は好ましくない。

【0074】

霧化円錐部がキャリア・ガスの流れと同じ方向に向くように超音波トランスデ

されるような高い液滴流速及び高液滴含量を有する。本発明によれば、上記炉に供給されるエアロゾル・スチームは好ましくは1時間あたり0.5リットル以上、より好ましくは1時間あたり約2リットル以上、そしてさらに好ましくは1時間あたり約5リットル以上、さらに好ましくは1時間あたり約10リットル以上、特に、1時間あたり約50リットル以上、そして最も好ましくは1時間あたり約100リットル以上の液滴流量を含んでおり、液滴含量はキャリア・ガス1リットルあたり約0.04ミリリットル以上、好ましくは1リットルのキャリア・ガス104あたり約0.083ミリリットル以上の液滴、より好ましくは1リットルのキャリア・ガス104あたり約0.167ミリリットル以上、さらに好ましくは1リットルのキャリア・ガス104あたり0.25ミリリットル以上、特に1リットルのキャリア・ガス104あたり0.33ミリリットル以上、そして最も好ましくは1リットルのキャリア・ガス104あたり約0.83ミリリットル以上である。

【0078】

上に述べたように、本発明によるエアロゾル発生装置108は比較的狭い粒径分布を有する微小粒径の液滴の濃縮された高品質エアロゾルをつくりだす。しかしながら、多くの用途に対しては、本発明のプロセスは液滴を炉110内に導入する前にエアロゾル108内の液滴をさらに粒径で分類することによってその効率をさらに向上させる。こうした方法で、粒子状生成物116内の粒子の粒径と粒径分布はさらに制御される。

【0079】

図22はそうした液滴分類を含む本発明によるプロセスの1つの実施の形態を含むプロセス・フロー図である。図22で、エアロゾル発生装置106からのエアロゾル108は液滴分類装置280に送られ、そこで大き過ぎる液滴はエアロゾル108から取り除かれて分類されたエアロゾル282がつくられる。除去された大き過ぎる液滴からの液体284は液滴分類装置280から引き出される。引き出された液体284は更なる液体供給原料102の調製において使用するために好適に再循環される。

【0080】

ユーサを多少の角度を設けて取付け、その結果として霧化円錐部でのキャリア・ガスを方向調節することによってもエアロゾル発生率の効率を向上させることができる。図17に超音波トランスデューサ・ディスク120を示す。超音波トランスデューサ・ディスク120は一定の角度114（通常は10度以下）の角度で傾斜されているので、霧化円錐部162も一定の角度で傾斜している。霧化円錐部162で方向付けられるキャリア・ガス104の流れの方向は霧化円錐部162の傾きの方向と同じ向きである。

【0075】

図18及び19で、400-トランスデューサ構成でガス管208に対してガスを送るためのガス・マニフォルド220が示されている。ガス・マニフォルド220はガス流通ボックス222と（図11に示す）ガス管208との接続のための配管スタブ222を含んでいる。ガス流通ボックス222内にガスをガス流通ボックス222全体に均等に流通させるのに役立つ流路を形成する2つのガス流通プレート226があり、ガスを配管スタブ224を通じての均等な移送を促進している。図18と19に示されているガス・マニフォルド220は11本のガス管208にガスを供給するように設計されている。400-トランスデューサ設計の場合、全部で4つのガス・マニフォルドが必要となる。

【0076】

図20及び21で、400-トランスデューサ・アレイ設計の場合の発生装置が示されている。発生装置140は（図9及び10に示されている）液体供給原料ボックス190と係合して、それを覆っている。発生装置140は図20と21に示されているようにフードを有していて、その上で液滴が合体して失われたり、あるいはエアロゾル発生装置の正常な動作を妨害してしまう可能性もある鋭角的なエッジにエアロゾル108内の液滴が曝されずにエアロゾル108が簡単に回収できるようにしている。エアロゾル発生装置106が作動中、エアロゾル108は発生装置カバー140のエアロゾル出口開口部164を介して引き出されることになる。

【0077】

炉110に送られるエアロゾル・スチームは、多くの産業用途において必要と

所定の粒径以上の液滴を除去するうえで、いずれの適切な液滴分類装置でも用いることができる。例えば、過剰粒径の液滴を除去するためにサイクロンを用いることができる。しかしながら、多くの用途にとっての好ましい液滴分類装置はインパクトである。本発明で使用するためのインパクトの1つの実施の形態を図23-27を参照して以下に示す。

【0081】

図23に示されるように、インパクト288はフロー電導管286内に配置されたフロー制御プレート290とインパクト・プレート・アセンブリ292を有している。このフロー制御プレート290は取付け板294上に簡単に取付けられる。

【0082】

フロー制御プレート290はドレイン296及び314を通じて除去するためにインパクト・プレート・アセンブリ292上に大き過ぎる粒径の液滴が適切に衝突するようにするうえで望ましい制御された流動特性を有する方法で、上記インパクト・プレート・アセンブリ292の方向へのエアロゾル・ストリームの流れを導くために用いられる。フロー制御プレート290の1つの実施の形態を図24に示す。フロー制御プレート290はエアロゾル108の流れを望ましい流動特性でインパクト・プレート・アセンブリ292の方向に導くための一連の円形フロー・ポート296を有している。

【0083】

取付け板294の詳細を図25に示す。取付け板294は取付けフランジ298を有しており、大径フロー開口部300がそれを開けられてエアロゾル18が（図24に示す）フロー制御プレート290のフロー・ポート296にアクセスできるようにしている。

【0084】

図26及び27で、インパクト・プレート・アセンブリ292の1つの実施の形態が示されている。インパクト・プレート・アセンブリ292はインパクト・プレート302とフロー伝導管286の位置側にインパクト・プレート302を取付けるために用いられる取付けブラケット403及び306を含んでいる。イ

ンバクタ・プレート302とフロー・チャンネル・プレート290は所定の粒径以上の液滴がそれらの粒子が流動方向を変えてインバクタ・プレート302周辺を浮遊するには大き過ぎるモーメントを持つように成形されている。

【0085】

インバクタ288の作動中、エアロゾル発生装置106からのエアロゾル108は上流フロー制御プレート290を通過して流れる。エアロゾル内の液滴のほとんどはインバクタ・プレート302の周辺を浮遊し、下流フロー制御プレート290を通じて出ていき、分類されたエアロゾル282内に入り込む。エアロゾル108のインバクタ・プレート302の周辺を浮遊するには大き過ぎる液滴はインバクタ・プレート302にぶつかり、ドレイン296を通じて排出され、(図23で示されているように) 排出された液体284と共に回収される。

【0086】

図22に示されているインバクタ・プレート302の構成はこのインバクタ・プレート302にとって可能な多数の構成の1つだけを示すものに過ぎない。例えば、インバクタ288がインバクタ・プレート302を通じて垂直に延びるフロー・スリットとは位置的にずれた垂直方向に延びるフロー・スリットを有する上流フロー制御プレート290を含んでいて、フロー制御プレート290とインバクタ・プレート302の間の位置的なずれによる流れの変化についていくには大き過ぎる液滴がインバクタ・プレート302にぶつかって排出されるような構成も可能であろう。他の構成も可能である。

【0087】

本発明の1つの好ましい実施の形態において、液滴分類装置280は通常約15 μ m以上の大きさの液滴をエアロゾル108から取り除くように、より好ましくは約10 μ m以上の大きさの液滴を取り除くように、さらに好ましくは約8 μ m以上の大きさの粒径の液滴を取り除くように、そして最も好ましくは約5 μ m以上の大きさの液滴を取り除くように構成される。液滴分類装置内の液滴分類粒径は好ましくは約15 μ m以下、より好ましくは約10 μ m以下、より好ましくは約8 μ m以下、そして最も好ましくは約5 μ m以下である。分類カット・ポイントとも呼ばれる分類粒径はその粒径の液滴の半分が取り除かれ、その粒径の液

して粒子112のかかなりの損失が起きてしまう。本発明によれば、ガス急冷装置が従来の熱交換器と比較して伝熱損失をかなり減らしてくれる粒子冷却装置320として使用するために設けられている。

【0089】

図29-31に、ガス急冷装置330の1つの実施の形態が示されている。このガス急冷装置は冷却装置ハウジング334内に穴の開いた導管332を含んでおり、環状スペース336が冷却装置ハウジング334とその穴の開いた導管332との間に配置されている。急冷ガス取入れボックス338はこの環状スペース336と流体連通しており、その内部にエアロゾル取出し導管340の一部が配置されている。穴の開いた導管332はエアロゾル取出し同窓340とエアロゾル取入れ導管342との間に延びている。2つの急冷ガス供給管が上記急冷ガス取入れボックス338の開口部に取付けられている。特に図31で、穴開き管332が示されている。この穴開き管332は複数の開口部345を有している。

【0090】

この穴開き導管332がガス急冷装置330内に組み込まれると、環状スペース336から急冷ガス346が穴開き導管332の内部スペース348に流れ込めるようにする。開口部345は丸い穴として示してあるが、スリットなどどんな形状の穴を用いてもよい。また、この穴開き導管332は多孔性スクリーンであっても差し支えない。2つの熱放射シールド347が炉からの下流への放射熱を防いでいる。しかしながら、ほとんどの例では、炉から下流への熱放射は通常は重要な問題とはならないので、熱放射シールドを用いる必要はないであろう。その使用に伴う粒子損失の故に、熱放射シールド347の使用は好ましくない。

【0091】

さらに、図29-31を参照して、ガス急冷装置330の動作について説明する。作動中、ガス・ストリームに担持され、その内部に分散された粒子112はエアロゾル取入れスペース348を通じてガス急冷装置330に入り、穴の開いた導管332の内部空間に流入する。急冷ガス346は急冷ガス供給管344を通じて急冷ガス取入れボックス338内に導入される。この急冷ガス取入れボッ

滴の半分が捕捉されるような粒径のことである。しかしながら、特別な用途に応じて、液滴分類粒径は、例えばインバクタ・プレート302とフロー制御プレート290との間の間隔を変えたり、あるいはフロー制御プレート290内の噴流の速度を増減したりする方法で変えることができる。本発明によるエアロゾル発生装置106は最初に比較的狭い粒径分布の液滴を有する高品質エアロゾル108をつくるので、通常、そのエアロゾル108内の液体供給原料108の約30重量パーセントは液滴分類装置288内で排出液284として取り除かれ、好ましくは約25重量パーセントが取り除かれ、さらに好ましくは約20重量パーセント以下が取り除かれ、そして最も好ましくは約15重量パーセントが取り除かれる。エアロゾル108から除去される液体供給原料102の量をできるだけ少なくすることは高品質粒状生成物116の収率を向上させるために商業的な装置では特に重要である。しかしながら、エアロゾル発生装置106の装置が非常に優れているので、通常は適切なエアロゾルを得るためにインバクタや他の液滴分類装置は使う必要はない。本発明によるプロセスでは構造や手順の複雑さ、あるいはインバクタの使用に伴う液体損失を回避することができるので、この点は大きな利点である。

【0088】

本発明のプロセスのいくつかの適用例では、粒子112を炉110の出力から直接回収することも可能である。しかしながら、多くの場合は、粒子回収装置114内での粒子112の回収より前に炉110を出ていく粒子112を冷却するのが望ましいであろう。図28に本発明によるプロセスの1つの実施の形態が示されているが、この実施の形態では、炉110から出ていく粒子112が粒子冷却装置320に送られて、冷却された粒子ストリーム322がつくりだされ、それが粒子回収装置114に送られるようになっている。この粒子冷却装置320は粒子112を粒子回収装置114に導入するのに望ましい温度まで冷却することができてもあればいずれの冷却装置であってもよいが、従来の熱交換器構造のものは好ましくない。これは、従来の熱交換器構造は通常高温の粒子が感濁されているエアロゾル・ストリームを冷たい表面に触れさせるからである。そうした状況では、その熱交換器の冷たい表面上に加熱粒子112が伝熱作用で付着

クス338に入った急冷ガス346はエアロゾル取出し導管340の外部表面につきあたり、その急冷ガスがらせん上の渦巻き状態で環状スペース336内に流れ込んで、そこで急冷ガスは穴の開いた導管332の壁面の開口部345内を流れる。好ましくは、このガスは上記内部空間348内に流れ込んだ後も一定の渦巻き動作を保持している。このようにして、粒子112はガス急冷装置の壁面への粒子の損失を低いレベルに維持したまま迅速に冷却される。このようにして、急冷ガス346は穴の開いた導管332の周囲、あるいは周辺全体の周辺、そして穴の開いた導管332の全長上の穴の開いた導管332の内部空間348内に半径方向で入り込む。急冷ガス346は高温粒子112と混合してそれを冷却し、この高温粒子はその後冷却された粒子ストリーム322としてエアロゾル取出し導管から出て行く。この冷却された粒子ストリーム322はその後粒子を回収するために粒子回収装置114に送ることができる。この冷却された粒子ストリーム322の温度はより多量の、あるいはより少量のガスを導入することによって制御される。また、図29に示されているように、急冷ガス346は粒子の流れに対しては向流で急冷装置330内に送られる。また、この急冷装置は急冷ガス346が粒子112の流れと同方向の流れにて急冷装置内に送られるように構成されてもよい。ガス急冷装置に送られる急冷ガス346の量はつくられる具体的な物質と具体的な作動条件に依存する。しかしながら、用いられる急冷ガス346の量は粒子112を含むエアロゾル・ストリームの温度を望ましい温度まで低下させるのに十分でなければならない。一般的に、粒子112は少なくとも200℃以下、そして多くの場合それ以下の温度まで冷却される。粒子112をどの程度まで冷却できるかの唯一の限界は、冷却される粒子ストリーム322がそのストリーム内の別の凝集可能な上記と同様水の凝集温度以上でなければならないということである。冷却された粒子ストリーム322の温度は、多くの場合約5℃から約120℃の範囲である。

【0092】

穴の開いた導管332の内部空間に全周及び全長に沿って半径方向に急冷ガスが入り込むので、冷たい急冷ガスのパuffaが穴の開いた導管332の内壁に沿って形成され、それによってその穴の開いた導管332の冷たい壁面上への伝熱

性付着による高温粒子112の損失が大幅に低減される。作動中、開口部345から出て行き内部空間346内に流入する急冷ガス346は穴の開いた導管332の穴の開いた壁面に向けて径方向外側に向かう方向の穴の開いた導管内での粒子112の伝熱速度より大きな半径方向速度（穴の開いた導管の円形断面中心に向かう半径方向速度）を有していなければならない。

【0093】

図29-31で、ガス急冷装置330はほぼ定常的な断面形状及び面積を有するガス急冷装置を通じての粒子112のための流路を含んでいる。好ましくは、上記ガス急冷装置330を通じての流路は炉110及びエアロゾル108をエアロゾル発生装置106から炉110に移送する導管を通じての流路と同じ断面形状及び面積を有している。しかしながら、1つの実施の形態で、粒子回収装置114に入る前の断面面積を減らすことが必要になる場合もある。これは、例えば粒子回収装置が冷却された粒子ストリーム322内のガスから冷却された粒子ストリーム322内の粒子を分離するためのサイクロンを含んでいるような場合である。これは、サイクロン分離装置への高取込み速度が必要であるからである。

【0094】

図32で、ガス流冷装置330の1つの実施の形態がサイクロン分離装置392との組み合わせで示されている。穴の開いた導管322はサイクロン分離装置392に供給するために適切な値まで流速を徐々に高めるために徐々に小さくなる断面面積を有している。このサイクロン分離装置392にはサイクロン分離装置392からの最終的なクリーンアップのためのバッグ・フィルター394が取り付けられている。分離された粒子はサイクロン分離装置392からの底流と共に出て行き、いずれの通常の容器内にも回収することができる。サイクロン分離装置の使用は重量平均粒径が約 $1\mu\text{m}$ より大きな粉体に対して特に好ましいが、望ましい程度での分離を行うためには一連のサイクロンが必要になる場合もある。サイクロン分離は重量平均粒径が約 $1.5\mu\text{m}$ 以上の粒子の場合に特に好ましい。

【0095】

別の実施の形態で、本発明によるプロセスは炉を出て行く粒子の組成の改変を

改変装置360に送られ、そこで粒子は構造的に改変されて改変粒子362を形成し、次にその改変粒子が粒子状生成物116の調製のために粒子回収装置に送られる。この粒子改変装置360は通常は焼成炉などの炉であり、炉110と一体化されていてもよいし、別個の加熱装置であってもよい。いずれにせよ、粒子112をつくるために炉110で要求される条件とは別個に粒子改変にとって適切な条件が提供できるように、粒子改変装置360が炉110からは独立した温度制御を持っていることが重要である。従って、粒子改変装置360は通常粒子112の望ましい構造的改変を行えるように温度制御された環境と必要な滞留時間を提供する。

【0099】

粒子改変装置360内で行われる構造的改変はその粒子112の結晶構造あるいは形状に対するいずれの改変であってもよい。例えば、粒子はその粒子の密度を高めるために、あるいはその粒子112を再結晶化させるために、粒子改変装置360内で焼成してもよい。また、粒子は炭素及び金属相など異なった物質層の粒子112内で再分散するのに十分な時間焼成してもよい。

【0100】

本発明によって炉110内でつくられる複合体粒子の最初の形状は、関連する具体的な物質と具体的な処理条件によっていろいろな形態を取り得る。本発明によって製造可能なくつかの粒子形状の例を図35に示す。これらの形状は、炉110から最初につくられた段階で粒子であってもよく、あるいは粒子改変装置360内での構造改変の結果によるものであってもよい。さらに、この複合体粒子は図35に示すような形状属性の混合であってもよい。

【0101】

本発明のプロセスによるエアロゾル発生について、超音波エアロゾル発生装置を参照して上に述べた。超音波発生装置の使用は、非常に高品質で高密度のエアロゾルが発生されるので、本発明によるプロセスに対して好ましい。しかしながら、いくつかの例で、本発明のプロセスによるエアロゾル発生はその複合体粒子の具体的な用途に応じて異なった設計構成を有する場合もある。例えば、平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ 以上の大きめの粒子が望ましい場合、スプレイ・ノズル噴霧器が好

組み込むこともできる。最も一般的には、この組成的改変はその粒子112上で、例えば被覆材で粒子112を被覆するなど、その粒子112の相とは異なった物質相の形成を含んでいる。本発明によるプロセスの、粒子被覆を含む実施形態を図33内に示す。図33に示すように、炉110を出て行く粒子112は粒子被覆装置350に送られ、そこでその粒子112の外部表面上に被覆が置かれて被覆粒子352が形成され、それによって、粒子状生成物116を調製するために粒子回収装置114に送られる。

【0096】

さらに図33で、1つの好ましい実施の形態で、粒子112が本発明によるプロセスで被覆されると、粒子112は上にも述べたように本発明によるエアロゾル・プロセスを通じてでも製造される。しかしながら、本発明によるプロセスは異なったプロセスで予め製造された粒子を被覆するためにも用いることができる。

【0097】

液体沈降などの別の経路で製造された粒子を被覆する場合は、その粒子はその製造の時点から粒子が炉110内で乾燥した粒子を形成するためのエアロゾルを調製するためにスラリー形態でエアロゾル発生装置106されるのが好ましく、こうして形成された粒子を次に粒子被覆装置350内で被覆することができる。製造の時点から被覆まで粒子を分散状態に保持することで、団粒化と、粒子をエアロゾル発生装置106に供給するために液体供給原料内に再分散する必要がある場合の粒子の再分散に関連した問題を回避することができる。例えば、最初に液体媒体から析出された粒子の場合、エアロゾル発生装置106に対する液体供給原料102を形成するために再懸濁された沈殿粒子を含む媒体を用いることが可能であろう。なお、粒子被覆装置350は炉110の内部的拡張であっても、別個の装置であってもよい。

【0098】

本発明によるさらに別の実施の形態で、炉110内における粒子112の形成に続いて、粒子112を構造的に改変して、粒子回収を行う前に望ましい物理的性質を付加することができる。図34で、炉110を出て行く粒子112は粒子

ましい。スプレイ・ノズル噴霧器は通常超音波噴霧器より生産量が高いので、複合体粉体のより高い生産性がもたらされる。しかしながら、より小さな粒子を使用する場合、特に約 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を生産する装置の場合は、ここに述べられているような超音波発生装置が特に好ましい。その点で、本発明による超音波発生装置は重量平均粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ から約 $3\mu\text{m}$ の粒子をつくる場合に特に好ましい。

【0102】

超音波エアロゾル発生装置は医療用途や家庭加湿器などに使われているが、スプレイ熱分解粒子製造のための超音波発生装置の使用は主に小規模で実験的な状況に限定されている。しかしながら、図2-21を参照して上に述べた本発明による超音波エアロゾル発生装置は平均粒径が小さく、粒径分布も狭い高品質粉体の商業生産によく適している。この点で、このエアロゾル発生装置は高液滴付加の高品質エアロゾルを高い生産量で作りだす。こうした小さな液滴粒径、狭い粒径分布、高液滴付加、そして高生産量の組み合わせは、通常、不十分に狭い（広い）粒径分布、望ましくない程度に低い液滴含量、あるいは受け入れられない程度に低い生産量という欠陥の少なくとも1つを抱えている既存のエアロゾル発生装置を上回る利点を有している。

【0103】

本発明による超音波発生装置を慎重で制御可能な設計を通じて、粒径が約 $1\mu\text{m}$ から約 $10\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $1\mu\text{m}$ から約 $5\mu\text{m}$ の粒径範囲、より好ましくは約 $2\mu\text{m}$ から約 $4\mu\text{m}$ の粒径範囲の液滴の約70重量パーセント以上（そして好ましくは約80重量パーセント以上）を有するエアロゾルを作り出すことができる。また、本発明による超音波発生装置はエアロゾル形態の液体供給原料を高速度で提供することができる。上に述べたような高液体含量での液体供給量は好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり約25ミリリットル、より好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり約37.5ミリリットル、さらに好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり50ミリリットル以上、そして最も好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり約100ミリリットル以上である。こうした高レベルの性能は商業運転のためには望ましく、本発明によ

って超音波トランスデューサ・アレイ上に配置された1つの前駆体槽を含む比較的簡単な設計によって実現される。この超音波発生装置は高液滴含量及び液滴の狭い粒径分布で高い生産量でエアロゾルを生産するためにつくられている。この発生装置は好ましくは1時間あたり液滴0.5リットル以上の割合で、より好ましくは1時間あたり液滴約2リットル以上の割合で、さらに好ましくは1時間あたり液滴約5リットル以上の割合で、さらに好ましくは1時間あたり液滴約10リットル以上の割合で、そして、最も好ましくは1時間あたり液滴約40リットル以上の割合でエアロゾルを生産する。例えば、図4-21を参照して説明したようにエアロゾル発生装置が400個のトランスデューサを有している構成の場合、エアロゾル発生装置は、好ましくは1時間あたり液体供給原料10リットル以上の総生産量、より好ましくは1時間あたり液体供給原料約15リットル以上、さらに好ましくは1時間あたり液体供給原料20リットル以上、そして最も好ましくは1時間あたり液体供給原料約40リットル以上の総生産量で上に述べたような高液滴含量を有する高品質エアロゾルを生産することができる。

【0104】

ほとんどの操作条件下で、こうしたエアロゾル発生装置を用いると、つくられるすべての粒子状生成物の総生産量は好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり約0.5グラム以上、より好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり約1.0グラム以上、そして最も好ましくは1つのトランスデューサで1時間あたり2.0グラム以上である。

【0105】

粒子状物質を製造するための本発明によるプロセスの1つの重要な側面は実験室規模のシステムと比較しての炉内で発生される独特な流動特性である。本発明による炉110内でのフローに対して達成される最大レイノルズ数は非常に高く、通常は500以上、好ましくは1000以上、そしてより好ましくは2000以上である。しかしながら、ほとんどの例で、この炉内での最大レイノルズ数は10,000を上回ることではなく、好ましくは5,000を上回らない。これは炉内でのフローのレイノルズ数が通常は50以下で、50を超えることはめったにない実験室規模のシステムとは基本的に異なっている。

発生してしまう可能性がある、これは問題である。炉の壁面近くの揮発は望ましい粒径範囲外の超微小粒子を大量に発生させてしまう可能性がある。

【0110】

従って、本発明によれば、炉内での流動特性が炉のいずれかの出入り口を通じてのレイノルズ数が500を超えるように、より好ましくは1,000を超えるように、そして最も好ましくは2,000を超えるような場合に、炉内の最大壁面温度が最終的に生成される粒子の望ましい成分が約200ミリトール、より好ましくは100ミリトール以下、そして最も好ましくは約50ミリトール以下の蒸気圧を示す温度以下に保持されるべきである。さらに、炉内の最大壁面温度は最終成分が少なくとも部分的に誘導されるような中間成分が最終生成物の成分に関して示した強度を上回らないような蒸気圧を示すような温度以下に保持されるべきである。

【0111】

炉の壁面温度を揮発化問題が起きてしまうレベル以下に保持することに加えて、これが望ましい平均ストリーム温度を犠牲にしないで達成されることも重要である。最大平均ストリーム温度は粒子が望ましい高密度を有するのに十分な高さのレベルに維持されるべきである。しかしながら、最大平均ストリーム温度は通常は最終的に生成される粒子内の成分、あるいは最終粒子内の成分が少なくとも部分的に誘導される中間成分が約100ミリトール、好ましくは約50ミリトール、そして最も好ましくは約25ミリトールを上回らない蒸気圧を示すような温度である。

【0112】

最大壁面温度と最大ストリーム温度が不都合な揮発化が起きる温度以下に維持されている限り、一般的には、ストリームをできるだけ迅速に加熱して、炉内で最大ストリーム温度が達成されたらできるだけ迅速につくられた粒子を取り出すことが望ましい。本発明の場合、炉の加熱ゾーン内での平均滞留時間は通常約4秒間以下、好ましくは約2秒間以下、より好ましくは1秒間以下、さらにより好ましくは約0.5秒間以下、そして最も好ましくは約0.2秒間以下に維持される。

【0106】

レイノルズ数は流体の流れを特徴付ける無次元量で、円形断面導管を通じてのフローの場合は以下のように定義される。

$$Re = \rho v d / \mu$$

ここで、 ρ = 流体密度

v = 流体平均速度

d = 導管内径

μ = 流体粘度

なお、密度、速度、及び粘度に関する値は炉110の長さに応じて変化する。

【0107】

炉110内での最大レイノルズ数は、ガス速度は加熱された場合のガス膨張により非常に高い値であるので、通常、最大レイノルズ数平均ストリーム温度が最大の場合に達成される。

【0108】

高レイノルズ数での流動条件下で作動する場合の問題点の1つは成分の望ましくない揮発が実験室規模のシステムで見られるような流動特性を有するシステムの場合より起こり易いことである。本発明においてこの揮発の問題が起きるのは、その炉が通常熱伝達能力の限界から、炉が定常壁面熱フラックス・モードにおいて加熱ゾーンの實質的な部分で作動されるからである。これは、加熱負荷が十分に小さく、システムが熱伝達上制約を受けないので、均一壁面温度モードで炉の加熱ゾーンのほとんどの作動が通常その作動に関与する実験室規模の炉の操作とはかなり違っている。

【0109】

本発明によれば、通常、粒子製造のために、エアロゾル・ストリームを炉の加熱ゾーンでできるだけ迅速に望ましい温度まで加熱することが望ましい。この炉内での流動特性と熱伝達限度の故に、エアロゾルの急速加熱中に、壁面温度がそのストリームに対しての最大平均目標温度をかなり上回ってしまう場合がある。平均ストリーム温度が望ましい範囲内にあっても、壁面温度が非常に高くなってその壁面に近接した構成部品が非常に高くなり過ぎてその構成部品を不都合に揮

【0113】

高いエアロゾル流量を含む本発明のプロセスの作動に関する別の重要な問題は最終粒子状生成物内に組み込むことが意図される物質のシステム内での損失である。システム内での物質損失は、システムが適正に稼働されないと極めて高くなる可能性がある。システム損失が高過ぎると、プロセスは多くの物質の粒状生成物の製造での使用には使えなくなる。このことは実験室規模のシステムでは主要な問題として考慮の対象にはされてこなかった。

【0114】

本発明によるプロセスを用いた場合に起こり得る損失の1つの大きな可能性は加熱エアロゾル・ストリームがより冷たい表面上にある場合に起きる伝熱損失である。この点で、前にも述べたように、本発明によるプロセスで急冷装置を使用すると過度に高い伝熱損失を生じさせないで粒子を冷却する効率的な方法が提供される。しかしながら、炉の終点近くと、炉と冷却装置間で発生する損失の可能性も存在する。

【0115】

炉の終点近くでの伝熱損失はその炉の加熱ゾーンをその炉の加熱ゾーンの終点近くまで、そして少なくとも加熱ゾーンの最後の3分の1までは最大ストリーム温度が達成されないように作動することによってかなり制御できることが分かっている。加熱ゾーンが複数の加熱部を含んでいる場合、最大平均ストリーム温度は通常最後の加熱部までは発生しない。さらに、加熱ゾーンは通常その炉の終点にできるだけ近くまで延長すべきである。これは通常高温の炉の取出口を密封するため必要を回避するために炉の出口ポイントを低温に維持する従来の考え方とは反対の考え方である。しかしながら、このようにして炉の出口部分を冷却すると伝熱損失がかなり増大する。本発明による炉内では滞留時間が非常に短いことから、炉の終点での伝熱損失につながる可能性のある操作上の問題点は大幅に減少する。

【0116】

通常、エアロゾルは炉を出た途端に冷却されるのが望ましい。これは可能なことではない。しかしながら、炉の出口と冷却装置との間の滞留時間をできるだけ

短くすることは可能である。さらに、炉の出口と冷却装置の入口との間にあるエアロゾル導管を断熱することが望ましい。より好ましいのはその導管を断熱し、さらに好ましくは、その導管の壁面温度が少なくともエアロゾル・ストリームの平均ストリーム温度程度の高さになるようにその導管を加熱することである。さらに、冷却中の伝熱損失を防ぐようにエアロゾルが急速に冷却されるような方法で冷却装置が作動することが望ましい。上に述べた急冷装置は低損失で冷却を行う上で非常に有効である。さらに、伝熱損失の可能性を非常に低く保つためには、炉内での最大ストリーム温度の達成とエアロゾルが約200℃以下の平均ストリーム温度に冷却される個所の間のエアロゾル・ストリームの滞留時間が約2秒以下、より好ましくは約1秒以下、さらに好ましくは約0.5秒以下、そして最も好ましくは約0.1秒以下であることが好ましい。さらに、炉内の加熱ゾーンの開始地点から平均ストリーム温度が約200℃以下となる個所までの総滞留時間が通常約5秒以下、好ましくは約3秒以下、より好ましくは約2秒以下、そして最も好ましくは約1秒以下である。

【0117】

伝熱損失の可能性がある上記プロセスの別の部分は、粒子が最終的に回収されるまでの粒子冷却後である。適切に粒子回収を行うことはシステム内での損失を低下する上で非常に重要である。エアロゾル・ストリーム内の水の不都合な凝縮を防ぐためにエアロゾル・ストリームが依然として昇温状態にあるので、粒子冷却後の伝熱損失の可能性はかなり大きい。従って、粒子回収装置の表面がより冷たいとかなりの伝熱損失につながる可能性がある。

【0118】

粒子が最終的に回収される前の伝熱損失の可能性を減らすためには、冷却装置と粒子回収との間の移送はできるだけ短時間にすることが重要である。好ましくは急冷装置からの出力はすぐにフィルター装置あるいはサイクロンなどの粒子分離装置に送られる。この点で、炉内での最大ストリーム温度の達成と粒子の最終的な回収との間のエアロゾルの総滞留時間は好ましくは約2秒間、より好ましくは約1秒以内、より好ましくは約0.5秒間、そして最も好ましくは約0.1秒間以下である。さらに、炉内の加熱ゾーンでの開始地点と粒子の最終回収地点と

例えば、サイクロンあるいはフィルター装置を定期的に切り離して、内壁に付着した粒子を水洗浄で除去することも可能であろう。この粒子をその後、低温乾燥炉内で通常約50℃以下の低温で乾燥することができる。

【0121】

このシステム内で損失が発生し得る、従って操作上の問題が発生する可能性のある別の領域はエアロゾル発生装置の取出し口と炉の取入口との間である。ここでの損失は伝熱によるものではなく、むしろエアロゾルから発生し、導管及び装置表面に衝突してそこで凝集する液体によるものである。この損失は物質収量の観点からすると望ましくないが、その損失はそのプロセスの他の側面により悪影響を及ぼす可能性がある。例えば、表面に集る水は大型の液滴を発生させる可能性があり、これは粒子状生成物を不都合に汚染させてしまう大型の粒子の発生につながる可能性がある。さらに、蓄積された液体が炉に達すると、その液体は炉管内で過度の温度勾配を発生させてしまい、これが特にセラミックス製炉管の場合に炉管故障を引き起こす可能性がある。システム内での望ましくない液体蓄積の可能性を減らすための1つの方法は、前にも述べたように十分な排出を行うことである。この点で、蓄積された液体が炉に達するのを防ぐために、排出口をできるだけ炉に近づけて配置すべきである。しかしながら、この排出口はストリーム温度が排出個所で約80℃より低くなるように炉の前方の十分に離れた位置に配置されねばならない。

【0122】

望ましくない液体蓄積の可能性を減らす別の方法は、エアロゾル派生装置の取出口と炉の取入口との間の導管をほぼ定常的な断面積及び形状を有するようにすることである。好ましくは、エアロゾル発生取出口から始まり、炉内を通過し、少なくとも冷却装置取入口まで続く導管はほぼ定常的な断面積と形状を有している。

【0123】

望ましくない液体蓄積の可能性を減らす別の方法は、エアロゾル発生装置と炉の取入口との間の導管の少なくとも一部、好ましくはその全長を加熱することである。例えば、この導管を加熱テープで包んでその導管の内壁をエアロゾルの温

の間の滞留時間は約6秒間、より好ましくは約3秒間、さらに好ましくは約2秒間、そして最も好ましくは約1秒間以下である。さらに、伝熱損失の可能性は冷却装置と粒子回収装置との間の導管部分を断熱することによって、より好ましくは粒子回収のためにフィルターが用いられる場合は上記フィルター周囲を断熱することによってさらに減少させることができる。さらに、内部機器表面が少なくともエアロゾル・ストリームの平均ストリーム温度よりやや暖かくなるように、冷却装置と粒子回収装置との間で導管部分を加熱することによって損失の可能性がさらに減少される。さらに、粒子回収のためにフィルターを使用する場合は、そのフィルターを加熱することも可能であろう。例えば、断熱は断熱材をフィルター装置に巻きつけて、その断熱層内部の電線でそのフィルター装置の壁面をフィルター装置のフィルター要素の温度より高い望ましい昇温状態にして、それによってフィルター装置の壁面に対する伝熱性粒子損失を減少させることで行うことができるであろう。

【0119】

伝熱損失を減らすために注意深く操作しても、一定の損失は依然として発生するであろう。例えば、一部の粒子はサイクロンやフィルター・ハウジングなどの粒子回収装置の壁面に吸着されて失われるであろう。こうした損失を減らし、その分だけ生成物収量を増大させるための1つの方法は粒子回収装置の内部を定期的に洗浄してその側面にくっついた粒子を除去することである。ほとんどの場合、水が粒子の成分の1つに悪影響を及ぼさない限り、洗浄用の液体は水である。例えば、粒子回収装置は平行回収経路を含んでいてもよい。そうすれば、一方の経路を活性粒子回収に用いつつ、他方を洗浄することも可能である。この洗浄には装置を切り離さないで自動的、あるいは手作業でフラッシングすることも含まれる。また、洗浄されるべき装置を切り離して、徹底的に洗浄するためにその機器の内部にアクセスできるようにしてもよい。平行回収経路を設けることに代わる方法としては、時々そのプロセスを単に中止して、装置を洗浄のために切り離すことができるようにしてもよい。切り離された装置は清潔な装置と取り替えて、切り離された装置の洗浄中にそのプロセスを再開することも可能であろう。

【0120】

度より高く保持することは可能であろう。その場合、エアロゾルは伝熱特性から導管の中心に向けて集中する傾向がある。従って、導管壁面あるいは炉への移行部を形成する他の表面にぶつかるエアロゾル液滴はより少なくなる。

【0124】

望ましくない液体蓄積の可能性を減らす別の方法はエアロゾル発生装置と炉との間のエアロゾルに乾燥ガスを導入することである。図36に、炉110に入る前にエアロゾル108に対して乾燥ガス118を加えるプロセスの1つの実施の形態を示す。乾燥ガス118を付加すると、エアロゾル108内の水分の少なくとも一部、好ましくはエアロゾル108内の水分のほとんど全部が蒸発して乾燥したエアロゾル108が形成され、それが炉110内に導入される。

【0125】

乾燥ガス118はほとんどの場合乾燥空気であるが、いくつかの例では、乾燥した窒素ガスあるいは別の乾燥ガスを用いることが望ましい場合もある。十分な量の乾燥ガス118が用いられると、エアロゾル118の液滴はほぼ完全に乾燥して炉110内に導入するためのエアロゾル形態での乾燥した前駆体粒子が好適に形成され、その炉内部でその前駆体粒子が熱分解されて望ましい粒子状生成物をつくる。また、乾燥ガスの使用は、通常、特に炉110の取入口近くの重要な領域でのエアロゾルの液滴と導管壁面の接触の可能性を低下させる。この点で、乾燥ガスを導入するための好ましい方法はエアロゾル108内への半径方向からの導入である。例えば、図29-31を参照して上に述べたように、ほとんど同じ急冷装置としての構造を有する装置を用いることが可能であろう。その場合、装置の内部流動経路内を流れるエアロゾル108と乾燥ガスは穴の開いた導管の穴の開いた壁面を通じて導入される。エアロゾル118を乾燥させるための乾燥ガスの使用に代わる別の方法は炉110内に導入する前にエアロゾル108を乾燥するために炉の前に低温熱予備加熱器/乾燥機を使用する方法である。しかしながら、この代替方法は好ましくない。

【0126】

液体蓄積による損失の可能性を減らすためのさらに別の方法は、エアロゾル・ストリームがエアロゾル発生装置から炉に、そして炉内で垂直方向に流れるよう

な装置構成でプロセスを行うことである。小さな粒径の粒子、約 $1.5\mu\text{m}$ より小さな粒子の場合、この垂直方向の流れは好ましくは垂直方向上向きの流れである。約 $1.5\mu\text{m}$ 以上のものなど大きな粒径の場合、この垂直方向の流れは好ましくは垂直方向下向きの流れである。

【0127】

さらに、本発明のプロセスによれば、発生装置の取出口から粒子の回収までの総システム保持時間は通常10秒間以下、好ましくは約7秒間以下、より好ましくは約5秒間以下、そして最も好ましくは約3秒間以下であるので、システム損失の可能性はかなり削減される。

【0128】

本発明による金属-炭素複合体粉体の生産のためには、液体供給原料102が少なくとも1つの金属前駆体を有している。この金属前駆体は液体供給原料102の液相、固体相のいずれであってもよい。好ましくは、この金属前駆体は液体供給原料102の液体溶媒内に溶解された塩などの金属含有化合物である。金属前駆体は炉110内で1つあるいは複数の化学反応を受けて、複合体粒子の生産に寄与する。

【0129】

例えば、液体供給原料102は金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物、あるいはカルボン酸塩で構成することができる。本発明による好ましい金属は白金であり、白金に転化される本発明の好ましい前駆体は塩素白金酸、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ である。塩素白金酸は水溶性で、その溶液は低粘性を有している。

【0130】

可溶性を増大させるためには、例えば、塩酸を加えるなどの方法でその溶液を酸性化することである。別の好ましい金属は銀で、銀に至る好ましい前駆体は硝酸銀、 AgNO_3 、あるいはカルボン酸銀である。

【0131】

この溶液は好ましくはその前駆体溶液内での金属沈殿物形成の可能性を回避するに、非飽和である金属前駆体濃度を有している。この溶液は好ましくは約1-約50重量%の金属、より好ましくは約1-約20重量%の金属、さらに好

ある。また、1つの前駆体物質が固体粒子相、二番目の粒子状物質は液相内にあるというような場合もある。また、液体供給原料102が乳濁液で形成されているような場合のように、1つの前駆体が1つの液相内にあり、第2の前駆体物質が第2の液体相にあるというような場合もある。

【0135】

制御された圧力下にあるキャリア・ガス104は発生装置から液滴を除去するためにエアロゾル発生装置に導入される。このキャリア・ガス104はその内部に液体供給原料102からつくられ液滴がエアロゾル形状で分散されているいずれのガス性媒体で構成されていてもよい。このキャリア・ガス104は好ましくはそのキャリア・ガス104が粒子112の形成に直接関与しないという意味で不活性である。また、キャリア・ガス104は複合体粒子112の形成に寄与する1つまたは複数の活性成分を有していてもよい。金属-炭素複合体粉体112を生産するために、好ましいキャリア・ガスは炭素の酸化を避けるために窒素などの不活性ガスである。

【0136】

本発明によれば、加熱ゾーン内での反応温度は好ましくは金属前駆体を金属相には十分に転化するのに十分である。正確な温度は金属-炭素複合体毎に変わるが、一般的には反応温度が約500℃から約1000℃の範囲である。反応温度はエアロゾル/粒子の加熱ゾーン内での滞留時間によっても変化する。

【0137】

反応温度に応じて、加熱ゾーン内での滞留時間も変化する。しかしながら、滞留時間は少なくとも約2秒間、通常は10秒間以下である。

上に述べたような金属-炭素複合体粒子の表面上にほぼ均一な被覆を形成するためには、反応性ガス組成物をその粒子が形成された後に、昇温状態で金属-炭素複合体粒子と接触させることができる。例えば、反応性ガスを望ましい化合物が粒子の表面に付着するように加熱反応ゾーンの遠位端部に導入することができる。

【0138】

より具体的には、液滴はその液滴が加熱ゾーン内を移動して、金属-炭素複合

ましくは約5重量%金属など、約3-約15重量%の金属濃度を発生させるための可溶性前駆体を含んでいる。この複合体粒子112の最終粒径は前駆体濃度によっても影響を受ける。一般的に、低前駆体濃度は小さな平均粒径を有する粒子をつくりだす。

【0132】

好ましくは、この溶媒は操作をし易くするために水性ベースであるが、トルエンなどの溶媒が望ましい場合もある。上に開示されているように、この水性ベース溶液のpHはその溶液内の前駆体の可溶性特性を変えるために調節することができる。

【0133】

液体供給原料102は炭素相への前駆体も含んでいる。好ましい炭素前駆体は平均粒径が約5-約100ナノメートルの範囲のコロイド状炭素粒子など、コロイド状炭素粒子を含んでいる。市販されている粉体の例はCabot Corporation, Massachusettsから入手できる“Cab-O-Jet”である。これは炭素を水中に分散させることができるようにするために、その表面にアミン基を有するコロイド状炭素である。また、このコロイド状炭素は表面処理なしで、水/エタノール混合物内に懸濁させることができる。この溶液のpHは溶液内での炭素の分散性及び安定性を向上させるために選択することもできる。この粒子状炭素はその複合体粉体の用途に応じて低結晶性（アモルファス）あるいは高い結晶性（グラファイト）を有するように好適に選択することができる。炭素相の形状は通常複合体粒子と粒子状前駆体において同じである。また、上にも述べたように、炭素前駆体は炭素含有液体であってもよく、これは通常複合体粒子内においてアモルファス状炭素を形成する。上に述べたことに加えて、液体供給原料102は粒子の形成に貢献する他の添加物を含んでいる場合もある。

【0134】

液体供給原料102は複数の前駆体物質を含んでおり、これは1つの相に共に存在していてもよいし、複数の相に個別に存在している場合もある。例えば、液体供給原料102は単一液体媒体内の溶液内に複数の前駆体を含んでいる場合も

体粒子を形成するように、第1の端部で加熱ゾーンに入ることができる。加熱ゾーンの反対側で、反応性ガス組成物をその反応性ガス組成物が昇温状態で複合粒子と接触するように導入することができる。また、反応性ガスを加熱反応ゾーンから下流に配置された別個の加熱ゾーンで加熱された粒子と接触させることができる。

【0139】

被覆は多数の異なるメカニズムで粒子表面に発生させることができる。1つまたは複数の前駆体を揮発、加熱粒子表面に融合させ、熱的に反応させて、化学蒸着（CVD）により薄膜被覆を形成することもできる。CVDで付着される好ましい被覆は金属酸化物及び元素金属などである。さらに、被覆は被覆物質が粒子の表面に物理的に付着する物理的蒸着（PVD）で形成することもできる。PVDで付着される好ましい被覆は有機性物質及び元素金属である。また、ガス性前駆体はガス相で反応して、例えば粒径が約5ナノメートル以下の小径の粒子を形成し、それがより大径の粒子表面状に分散してその表面上に付着して、被覆を形成する場合もある。この方法はガスから粒子への転化（GPC）に対して好ましい。CVD、PVD、あるいはGPCによってそうした被覆反応が起きるかどうかは温度、前駆体分圧、水分圧、及びガス・ストリーム内の粒子の濃度などの反応条件に依存する。別の可能な表面被覆方法は粒子の ρ 面をその粒子に最初に含まれていたとは別の物質に転化するために蒸気相反応物との反応によって粒子の表面を転化する方法である。

【0140】

加えて、 PbO 、 MoO_3 、あるいは V_2O_5 などの揮発性被覆材をその被覆が濃縮によって粒子上に付着するように反応器内に導入することができる。さらに、他の技術を用いてこれらの粒子を被覆させることができる。例えば、金属-炭素複合体粉体と被覆の両方に対して可溶性のある前駆体を、被覆材前駆体が高揮発性である（例えば $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ）あるいは揮発性である（例えば、 $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ 、ここで OAc は酢酸塩）内で前駆体溶液内で用いることができる。別の実施形態で、コロイド状前駆体と可溶性金属前駆体を用いて複合体粉体状に粒子状コロイド性被覆を形成することができる。そうした複数の被覆が望ましい

場合に多数の被覆材を粒子表面上に付着させることができることは分かるであろう。

【0141】

これらの被覆は好ましくはその金属-炭素複合体が基本的に露出されないように粒子との適合性を維持しつつできるだけ薄いことが望ましい。例えば、被覆の平均的な厚みは約200ナノメートル以下、好ましくは約100ナノメートル以下、そしてより好ましくは約50ナノメートル以下である。ほとんどの用途の場合、被覆の厚みは少なくとも約5ナノメートル以下である。

【0142】

粒子改変装置360内で行われる構造的改変は粒子112の結晶構造あるいは形状のいずれに対する改変であってもよい。例えば、粒子112は粒子112の密度を高めるため、あるいは粒子112を再結晶化させるために粒子改変装置360内で焼成してもよい。また、粒子はその粒子112内に異なった物質相を再分散させるために十分な時間焼成することができる。

【0143】

本発明はその粉体バッチを構成する粒子が好ましくは球状の形状と小さな平均粒径、そして狭い粒径分布を有している金属-炭素複合体粉体に関係している。本発明による粉体は特に燃料電池及びバッテリー用の電極触媒装置での使用を含む多数の用途において有益である。これらの粉体は電子回路、特に低温で熱処理される必要がある回路で用いられる可撓性の伝導性トレースのためにも有益である。

【0144】

本発明による金属-炭素複合体粉体バッチは商業的に有益な量の金属-炭素複合体粉体を含んでいる。この金属-炭素複合体粉体は好ましくは少なくとも第1の金属相を含んでいる。この金属相はいずれの金属を含んでもよいが、特に好ましい金属はその粉体の用途による。電極触媒用途のための好ましい金属は白金グループ金属及び貴金属、特に白金、パラジウム、ルテニウム、オスミウム、そしてそれらの合金である。

【0145】

せるなどの方法で、酸化に対する抵抗性を改良することができる。基質に対する複合体粒子の接着も改善することができる。さらに、その粉体の触媒活性も、例えばその金属の表面積を調節するなどの方法で特定の用途に応じて増減することができる。

【0149】

金属合金粒子は上に述べたような方法で形成することができる。通常、金属合金は1次金属前駆体と合金化元素の前駆体の両方を含む液体前駆体溶液から形成される。合金化レベルは液体溶液内での1次金属前駆体と合金化元素前駆体の相対比率を調節することで簡単に調節することができる。例えば、白金/ルテニウム合金は塩素白金酸及びルテニウム・ニトロシル硝酸塩から形成することができる。

【0150】

本発明によるこの金属-炭素複合体粉体は小さな平均粒径を有する粒子を含んでいる。これらの粒子の好ましい平均粒径は粉体の具体的な用途に従って変わり、本発明は好適にその平均粒径を慎重に制御する能力を提供してくれる。一般的に、複合体粒子の重量平均粒径は少なくとも約0.05 μm 、少なくとも0.3 μm など、そして少なくとも約0.1 μm であることが好ましい。さらに、平均粒径は好ましくは約20 μm 以上ではない。ほとんどの用途の場合、重量平均粒径はより好ましくは約10 μm 以下であり、より好ましくは約5 μm 以下である。以下に詳細に述べる薄膜ペースト用途の場合、平均粒径は好ましくは約3 μm 以下である。

【0151】

本発明によれば、2モード粒径分布を有する金属-炭素複合体粉体バッチを提供することも可能である。つまり、この粉体バッチは2つの明確に異なった平均粒径を有する金属-炭素複合体粒子を含むこともできる。2モード粒径分布は粉体のパッキング効率を向上させてくれる。

【0152】

本発明による好ましい実施の形態によれば、金属-炭素複合体粒子の粉体バッチは狭い粒径分布を有しており、従って粒子の大部分はほぼ同じ粒径である。狭

これらの複合体粒子は炭素相を含んでいる。炭素相はグラファイト性（結晶性）炭素及びアモルファス性炭素などのいずれの形態の炭素であってもよい。粒子内の炭素の形状は前駆体溶液内で用いられる粒子状炭素の形状とほぼ同じである。これらの複合体粉体は少なくとも約3重量パーセント炭素など、微量レベル以上の炭素を含んでいる。

【0146】

別の実施の形態で、電極触媒用途のために用いられる金属-炭素複合体粒子は少なくとも約50重量パーセントの炭素を含んでおり、用途に応じて、好ましくは少なくとも約80重量パーセントの炭素、そしてさらに好ましくは少なくとも約90重量パーセントの炭素を含んでいる。可撓性のある熱あるいは電気伝導体などの他の用途の場合、この複合体粒子が含む炭素の量はずっと少なくともよい。こうした粒子は例えば約30重量パーセント以下、より好ましくは約20重量パーセント以下の炭素を含んでいる。別の表現をすれば、伝導体用途のための複合体粒子は少なくとも約70重量パーセント、より好ましくは少なくとも約80重量パーセントの金属を含んでいる。

【0147】

多くの用途の場合、金属相は第1の金属が1つまたは複数の他の元素と合金化された金属合金であってもよい。本発明で使用するための特に好ましい金属合金は白金と、ルテニウム、オスミウム、クロミウム、ニッケル、マンガン、そしてコバルトなどの他の金属との合金などである。白金金属合金は通常電極触媒用途で用いられる。ここで用いられる場合、金属合金とは2つ以上の金属間の金属間化合物も含んでいる。

【0148】

こうした合金金属はいくつかの方法で粒子の性質を改変する。これらの改変は個々の粒子が軟化及び分散によって融合を開始する焼結温度の上昇、あるいは低下を含んでいる。金属の融解温度も上昇、あるいは降下させることができる。有機性及び水性ペースト内での分散性を改良するために流動特性を改変することもできる。粒子が酸化可能な元素を含んでいる場合、酸化が開始される温度を上昇させるか、あるいは用いられる温度で酸化する金属の総量と酸素の分圧を減少さ

い粒径分布はペーストなど粉体が流動性の媒体内に入れて塗布される伝導性用途の場合に特に好適である。好ましくは、粒子の少なくとも約80重量パーセント、より好ましくは約90重量パーセントは重量平均粒径の2倍以下の大きさである。従って、平均粒径が約2 μm の場合、粒子の少なくとも約80重量パーセントが4 μm 以下、そして粒子の少なくとも約90重量パーセントが4 μm 以下である。さらに、粒子の少なくとも約80重量パーセント、そしてより好ましくは少なくとも約90重量パーセントが重量平均粒径の1.5倍以下である。従って、平均粒径が約2 μm の場合、粒子の少なくとも約80重量パーセントが3 μm 以下であることが好ましく、少なくとも粒子の約90重量パーセントが3 μm 以下の大きさであることがより好ましい。

【0153】

ここで述べられているプロセス、つまりスプレー熱分解、あるいはスプレー転化でつくられる複合体粉体は一次球状粒子の柔らかな団塊として出ていく場合もある。マイクロメートルサイズの粒子が（より大型の粒子と比較して）それらの比較的高い表面エネルギーの故しばしば柔らかな団粒を形成することはこの技術分野では知られている。また、柔らかな団粒は液体媒体内で超音波処理をしたるりふるりにかけたりすることで簡単に分散されることも当業者には知られている。

【0154】

こうした作業で述べられる粒径分布はそれらのサンプルを水などの媒体などで界面活性剤と共に混合して、超音波バスあるいはホーンを通じて超音波に短時間露出させることで測定される。超音波ホーンは柔らかな団粒を一次球状粒子内に分散させるのに十分なエネルギーを提供してくれる。その後、一次粒径をMicrotra c 測定器内での光散乱によって測定される。これは装置内で粒子を付着させるために用いられるペーストやスラリーなどの液体媒体内での粒子の分散を促進するので、有益な分散特性を良好に測定することも可能にしてくれる。従って、ここで言われている粒径は一次粒径、つまり、柔らかな団粒の分散後の粒径を意味している。

【0155】

本発明による金属-炭素複合体粒子は通常多数の金属結晶で構成される金属相で構成されている。高い結晶性、つまり大きな平均結晶粒径を有する金属相はこの金属-炭素複合体粉体で形成される装置の電気的及び熱的性質を向上させる。大きな金属結晶は総粒子体積に対する結晶表面積の比率を減らすことで粒子の伝導性を向上させ、さらに酸化性を増大させると共に、耐食性も増大させる。

【0156】

従って、本発明の1つの実施の形態によれば、金属相の平均粒径はそれら粒子が比較的大きな金属結晶を含んでいるようなものであることが好ましい。この実施の形態によれば、平均金属相粒径は好ましくは約5ナノメートルであり、より好ましくは少なくとも約10ナノメートル、さらに好ましくは少なくとも約20ナノメートル、そして最大でも約50ナノメートルである。高い結晶性を有する金属-炭素複合体粉体は結晶性がより低い、つまり平均結晶粒径がより小さい金属相で構成される金属-炭素複合体粉体と比較して、より改善された電気的性質を好適に有している場合がある。本発明による方法は反応温度及び/または滞留時間を制御することで金属の結晶性に対する制御を好適に可能にしてくれる。

【0157】

いくつかの用途の場合、特に電極触媒の用途の場合、大きな表面積、従って小さな粒径を有する金属粒子を提供することが望ましい場合がある。本発明によるプロセスのプロセス・パラメータを調節することによって、小さな結晶粒径を提供することができる。特に、平均金属結晶粒径が約50ナノメートル以下の金属-炭素複合体を提供することができる。

【0158】

金属相に加えて、炭素相の形状も制御することができる。炭素相の形状もその炭素相を形成するために用いられる前駆体を慎重に選択することで好適に制御することができる。従って、固体粒子状前駆体として用いられるアモルファス炭素は複合体粒子内でアモルファス炭素相をつくりだす。同様に、結晶性の高い(グラファイト)炭素の炭素前駆体を選択すれば、結晶性の高い炭素相がつくれるであろう。結晶性が高い炭素はアモルファス炭素と比較して酸化されに

【0163】

本発明の1つの実施の形態による金属-炭素複合体粉体は好適に低表面積を有している。低表面積の粒子は伝導性の用途、特に、その粒子が薄膜ペースト状に塗布される場合に好適である。これらの粒子はほぼ球状で、与えられた質量の粉体の表面積を減少させる。表面積は通常粒子の表面のアクセス可能な孔の表面積も含む粉体の表面積を示すBET窒素吸着法で測定される。与えられた粒径分布に対して、粉体質量あたりの表面積の値が低いということは通常固体、あるいは非多孔性粒子を示す。表面積が少なくない腐食など粉体の不都合な表面反応に対する影響の受けやすさが減る。この特性は粉体の反応性が低下するので、そうした粉体の在庫寿命を延長するという利点を提供してくれる。

【0164】

電極触媒的な用途の場合、表面積が増大され、高度の開口(アクセス可能な)多孔性を有する金属-炭素複合体粉体を提供するのが望ましい。本発明による方法は好適に炭素表面積が少なくとも約50m²/g、好ましくは約50-100m²/g、そしてより好ましくは約50-500m²/gの金属-炭素複合体粒子の形成を可能にする。対応する金属表面積は好ましくは約50-100m²/g、より好ましくは約200-1000m²/gである。電極触媒用のそうした粒子は炭素相上での金属相の優れた分散性も有している。つまり、この金属相は多孔性炭素基質上に均一して分散される小さな金属結晶物で構成されている。

【0165】

加えて、本発明による金属-炭素複合体粒子の粉体粒子は基本的には団粒化せず、つまり、それらは粒子の固い団粒物をほとんど含んでいない。この固い団粒物とは1つあるいは複数の粒子が物理的に共融合して1つの大きな粒子として挙動する塊である。例えば、団粒化した粉体を薄膜ペーストで用いると、形成される膜は団粒を含んでしまい、欠陥製品につながってしまう。本発明による粉体バッチ内の金属-炭素複合体粒子の約1.0重量パーセント以下が固い団粒状態であることが望ましい。より好ましくは、粒子の約0.5重量パーセントが固い団粒である。固い団粒が存在している場合、それらは例えばそれらの粒子を破壊するためにジェット・ミルなどの方法を用いて除去することができる。

く。

【0159】

本発明に基いて製造される金属-炭素複合体粒子は同時に高度の純度も有しており、それらの粒子が約0.1以下の原子パーセント不純物、より好ましくは約0.01以下の原子パーセント不純物を有していることが好ましい。小さな平均粒径を達成するために粒子の粉砕は不必要であるので、この粉体バッチではアルミナ、ジルコニア、あるいは高炭素鋼などの場合のような望ましくない不純物はほとんどない。

【0160】

本発明による金属-炭素複合体粒子はヘリウム比重瓶で測定して、好適に高密度(例えば中空あるいは多孔性でないという意味で)にすることができる。高密度粒子は多くの用途、特に熱あるいは電気的伝導体経路を形成する上で非常に好適である。好ましくは、本発明のこの実施の形態による金属-炭素複合体粒子は理論値の少なくとも約70%、より好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約90%の密度を有している。この理論的密度は各成分の相対量に基づいて金属-炭素複合体に関しては容易に計算することができる。高密度粒子は焼結中の細小量の減少及びペーストにした場合の改良された流動特性などいくつか多孔性粒子より優れた性質を持っている。

【0161】

電極触媒の用途など多くの用途の場合に、粒子をよく制御された多孔性を有してつくるのが望ましい。こうした粒子も本発明においては好適につくることができる。例えば、金属が炭素上に分散された多孔性炭素基質で構成された粒子をつくることができる。粒子の多孔性は、例えば、前駆体濃度、滞留時間を調節することで制御することができる。

【0162】

本発明の好ましい実施の形態による金属-炭素複合体粒子はその形状もほとんど球状である。つまり、粒子の形状がギザギザであったり、不規則であったりしない。ペーストやスラリーなどに容易に分散してペースト状組成物に好適な流動特性を付与することができるので、球状粒子は非常に好適である。

【0166】

本発明による金属-炭素複合体粉体バッチは多数の用途で有益であり、多数の新しい装置及び中間製品を形成するために用いることができる。こうした装置と中間生成物は本発明の範囲内に含まれる。

【0167】

本発明による金属-炭素複合体粉体バッテリーや燃料電池など電極触媒装置内で特に有益である。本発明による金属-炭素複合体粉体のそうした適用例の1つはバッテリーの分野である。例えば、この金属-炭素複合体粉体は充電可能な亜鉛-空気バッテリーなど充電可能なバッテリーの電極で使用するのに特に好適である。亜鉛-空気バッテリーを図37(a)及び(b)に図式的に示す。

【0168】

図37(a)は充電モードの亜鉛-空気バッテリーを示している。このバッテリー500は空気電極(陰極)502及び508と亜鉛の層506を含む亜鉛電極(陽極)504を含んでいる。これらの電極は例えば空気に開放された平たいコンテナ内に搭載される。このバッテリー電池が放電すると、図37(b)で、亜鉛金属506は酸化されてZn²⁺となる。すべての亜鉛が酸化されると、バッテリー500は再充電され、Zn²⁺は亜鉛金属506に戻る。

【0169】

亜鉛-空気バッテリーは環境に開放されており、1気圧の圧力で作動する。しかしながら、こうしたバッテリーは主に空気電極502での触媒反応の非効率性の故に低電力である。本発明による電極触媒粉体はこの点で優れた空気電極を提供する。具体的には、任意の電圧で、かなり高い放電電流を達成することができる。

【0170】

本発明による金属-炭素複合体粉体は燃料電池においても有益である。図38は本発明の1つの実施の形態による燃料電池のための膜電極アセンブリの断面を図式的に示している。この膜電極アセンブリ550は通常炭素布で構成される陽極552と陰極554を含んでいる。陽極552と陰極554はNafion 117などの物質から製造することができる陽子交換膜のそれぞれの側で触媒層5

56と558を挟んでいる。陽極チャンネル562を通じて陽極552に水素が供給され、例えば空気からの酸素が陰極チャンネル564を通じて陰極に供給される。

【0171】

触媒層556及び558内の白金触媒で触媒された反応においては、水素がイオン化されて陽子と電子を形成する。陽子は陽子交換膜560を通じて他の触媒層に移送され、他の触媒は陽子の空気との反応を触媒して、水を形成する。電子は電力を提供する電子回路を通じて陽極から陰極に送られる。

【0172】

本発明による金属-炭素複合体粉体の別の適用例は伝導性トレースの使用である。

好ましくは、そうした応用のために、この複合体金属-炭素粒子は少なくとも約70重量パーセント、より好ましくは約80重量パーセントの金属を含んでいる。こうした粉体は電子装置でのタッチ・パッドなどフレキシブルな環境での伝導性表面を形成するのに役に立つ。

【0173】

金属-炭素複合体粉体は通常、ダスティング、電子写真あるいは静電沈殿などの乾燥粉体の直接付着を含む種々の方法で装置表面あるいは装置表面上に付着され、別の付着方法はインクジェット印刷、注射器からの液体伝達、ミクロペン、トナー、スラリー付着、ペーストに基づく方法、及び電気泳動など液体媒体を用いる。これらすべての付着方法で、本発明で述べられている粉体は他の方法でつくられた粉体と比較して多数の明確な利点を示す。例えば、小さな、球状の、そして狭い粒径分布の粒子は液体媒体により容易に分散され、それらはより長期間分散された状態を保ち、別の方法でつくられた粉体と比較してより滑らかで細かい特性を有するプリントを可能にしてくれる。

【0174】

そうした粉体を基質に塗布する1つの方法は薄膜ペーストを用いる方法である。こうしたペーストは伝導性、抵抗性、あるいは誘電性を基板上に塗布する上でマイクロエレクトロニクス産業において特に有益である。

ち、そのペーストを基板上に塗布するとほとんどが揮発してしまう。通常、この溶媒はメタノール、エタノール、テルビネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトール・アセテート、脂肪酸アルコール、エステル類、アセトンなどである。他の有機性媒体成分は増粘剤（有機結合材と呼ばれることもある）、安定剤、表面活性剤、加湿剤などである。増粘剤はペーストに十分な粘度を与えると共に、非焼成状態で結合剤としての役割も果たす。増粘剤の例としてはエチル・セルロース、ポリビニル・アセテート、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル、ポリアミドなどの樹脂類である。安定剤は酸化及び劣化を減少させ、ペーストの粘度を安定させたり、pHを調節したりする。例えば、トリエタノールアミンは一般的に使われている安定剤である。加湿剤及び表面活性剤は厚膜ペースト技術の分野ではよく知られており、トリエタノールアミン及び脂肪酸エステルなどである。

【0179】

厚膜ペーストのそれぞれの成分は機能相がペースト全体に均一に分散したほぼ均一なブレンドをつくりだすために望ましい割合で混合される。通常、厚膜ペーストは60-85重量パーセントなど約5-約95重量パーセントの本発明による金属-炭素複合体粉体を含む機能相を含んでいる。

【0180】

厚膜ペーストの実例は米国特許第4,172,733;3,803,708;4,104,817;及び3,816,097に開示されており、これらはその全体が本明細書に組み込まれるものとする。

【0181】

厚膜ペーストのいくつかの適用例では上に述べたような標準的な厚膜技術を用いることで達成できるより高い耐久性が要求される場合もある。結果として、一部の厚膜ペーストはより小さな幅とピッチで線及びトレースの形成を可能にする光画像形成能力を有している。このタイプのプロセスにおいては、光活性厚膜ペーストがほぼ上に述べたように基板上に塗布される。このペーストは、例えば、ポリビニル・アルコールなど架橋結合されていない液体媒体である。そしてそのペーストを乾燥してフォトマスクを通じて紫外線に露出させて露出された部分をボ

【0175】

薄膜プロセスにおいて、機能性粒子状ペーストを含む粘着性ペーストが基板上にスクリーン印刷される。より具体的には、ステンレス鋼、ポリエステル、ナイロン、あるいはそれらと類似の不活性物質から製造された多孔性スクリーンが延伸され、硬質フレームに取り付けられる。印刷されるべきパターンに応じて、スクリーン上に所定のパターンが形成される。例えば、紫外線に影響を受け易い乳濁液をそのスクリーンに塗布して、そのデザイン・パターンのポジティブあるいはネガティブ画像を通じて露出させることができる。そしてそのスクリーンを現像して、パターン領域内の乳濁液の部分を取り除く。

【0176】

次に、スクリーンをスクリーン印刷装置に取り付けて、薄膜ペーストをそのスクリーン上に付着させる。そして印刷されるべき基板をスクリーンを下側に配置して、ペーストをそのスクリーンの横方向に置かれたスクイジーによってスクリーンを通じて基板上に押出す。このようにして、ペースト状物質のトレース及び/またはパッドのパターンを基板上に移すことができる。ペーストを所定のパターンで塗布された基板を次に乾燥、焼成処理してそのペーストを基板上に固化、接着させる。

【0177】

厚い膜状ペーストは複雑な化学的特性を有しており、一般的には機能相、結合材相、及び有機媒体相を有している。機能相は伝導性を与える本発明による金属-炭素複合体粉体を含んでいる。結合材相は、例えば、金属酸化物あるいはガラス片粉体の混合物などである。通常結合材としてPbOに基づくガラスが用いられる。この結合材の機能はその膜の焼結を制御し、その機能相の基板への接着及び/またはその機能相の焼結を支援することである。反応性化合物はその機能相の基板への接着を促進するためにペーストに含めることもできる。

【0178】

厚膜ペーストは溶媒、ポリマ、樹脂、及びペーストに対して適切な流動特性を提供することを主な機能とするその他の有機物の混合物である有機性媒体ペーストも含んでいる。液体溶媒はそれらの成分を均一なペーストに混合するのに役立

り、そしてペーストを現像してそのペーストの望ましくない部分を取り除く。この技術により、より高度の密度の線とフィーチャーの形成が可能になる。上に述べた技術と本発明による複合体粉体を組み合わせると、通常の粉体を用いた通常の技術と比較してより高い解像度と耐久性を持った装置の製造が可能になる。

【0182】

さらに、マスク経由での紫外線の代わりにレーザーを用いることもできる。レーザーを表面上でパターンに合わせて走査し、それによってマスクの使用が不要になる。レーザー光はガラスやポリマーをその融点以上に加熱しないように十分に低エネルギーのものとする。ペーストの非照射領域が取り除かれて、パターンだけが残る。同様に、従来のペースト技術はペーストから媒体を取り除き、粒子を相互に融合させたりあるいはそれらを何らかの意味で改変するために基板を加熱する。レーザーを用いればペースト層を局所的に加熱して、そのペースト層を走査することでパターンを形成することができる。レーザーによる加熱はペースト層だけに限定され、ペースト媒体を除去し、基板を過度に加熱することなくペースト内の粉体を加熱する。これによってガラスやポリマー性基板を損傷することなしにペーストを用いて運ばれた粒子を加熱することが可能になる。

【0183】

この複合体粉体のために他の付着方法も用いることができる。例えば、粉体を付着させるためにスラリー法を用いることができる。この粉体は通常ケイ酸カリウム及びポリビニル・アルコールなどの試薬を含む水性スラリー内に分散され、これは粉体の基板表面への接着を強化する。例えば、スラリーを基板上に注いで、その表面上に安定するまで放置する。粉体が基板上で固まったら、上澄液を取り除いて、残った金属-炭素粉体層を乾燥させる。

【0184】

金属-炭素複合体粒子は電気泳動あるいは静電技術を用いてでも付着させることができる。これらの粒子を帯電させて、反対の電荷を持った基板表面部分と接触させる。この相は通常粒子を基板に接着させるための塗料が塗られている。シャドウ・マスクを用いて基板表面上に望ましいパターンをつくりだすこともでき

る。

【0185】

インクジェット・プリンティングは粉体を所定のパターンに付着させるためのもうひとつの方法である。金属-炭素粉体を液体媒体内に分散させて、パターンをつくりだすようにコンピュータ制御されたインクジェット・プリンティング・ヘッドを用いて基板上に分散させる。粒径が小さく、狭い粒径分布と球状形態を有する本発明による粉体を高度の密度及び解像度を有するパターンに印刷することができる。液体媒体中に分散された金属-炭素複合体粉体を用いた他の付着方法としてはマイクロペンあるいは注射器付着があり、この場合、粉体が分散されて、ペンあるいは注射器を用いて基板上に塗布され、乾燥される。

【0186】

粘着質の物質をパターン状に表面に送り出すためにインクジェットあるいはマイクロペン（小さな注射器）を用いてパターンを形成することもできる。そして粉体をその粘着性物質上に移す。この転写はいろいろな方法で行うことができる。粉体が被覆したシートをその粘着性パターン上に広げる方法もある。この場合、粉体は粘着性パターンにはくっつくが、残りの表面部分にはくっつかない。その粘着性領域に直接粉体を移すためにノズルを用いることもできる。

【0187】

素材を表面に直接付着させるための方法の多くは一度付着された粒子を加熱してそれらを焼結させ層の密度を高めることを必要とする。高密度化はその粒子を含んでいる液体に1つの素材の前駆体を含めることで達成することができる。粒子/分子前駆体混合物をインクジェット、マイクロペン、及び他の液体分配方法を用いて直接基板上に書き出す。その後、炉内で加熱したり、あるいはレーザーなどの局所化エネルギー源を用いて加熱してもよい。加熱によって分子前駆体がその粒子内に含まれる機能性物質に変わり、それによって粒子間の空間を機能性物質で充填する。

【0188】

このように、本発明によってつくられた金属-炭素複合体粉体はそうした液体あるいは乾燥粉体に基づく付着方法で付着させるとより滑らかな層をもたらす。

質で構成されている。この写真の暗い部分は銀相である。この粉体の粒径分布を図41に示す。重量平均粒径は1.6 μm で、粒子の90%は2.7 μm 以下の粒径であった。

【0192】

実施例3

コロイド状の炭素（Cabot CorporationからのCab-O-Jet 200）を蒸留水に加え、その後、硝酸銀をゆっくり添加、溶解させてAg:C重量比率が95:5となるようにした。溶液中の前駆体の総重量パーセントは10重量パーセントであった。この溶液を霧化し、円筒状炉内で窒素をキャリア・ガス及び急冷ガスとして用いて850℃の温度で処理した。粉体のタップ密度は10.5 g/cm^3 であった。

【0193】

実施例4

別の実験で、炭素の結晶性の程度を制御する能力について調べた。亜鉛-空気バッテリーで、炭素の結晶性に対する制御は装置を長期間使えるようにする上で重要である。炭素の結晶化は非常に高温で起きるので、滞留時間及び炉温度の変更は結晶性に影響を及ぼす上では非効果的な方法である。従って、異なった結晶度の炭素源を用いる。

【0194】

異なった結晶度を有する3つの異なった炭素前駆体を前駆体として用いて、Ag:C比率を9:91とした。図42-44は最終的な粒子の結晶性に対する影響を示すX線回折パターンである。結晶性（グラファイト）炭素前駆体（図42）は電極材料用途に適した高結晶性の粉体をつくりだす。図43は準結晶性炭素を示し、図44はアモルファス炭素を示す。なお、最終的な粒子の結晶性は最初に用いる前駆体の結晶度を制御することでよく制御することができる。

【0195】

本発明の種々の実施の形態を上記述べたが、これらの実施の形態の改変や適応は当業者には自明であろう。しかし、そうした改変や適応は本発明の精神と範囲内にあると理解されるべきである。

粉体層が滑らかであればある程、他の方法でつくられた粉体と比較して、粒子の平均粒径は小さくなり、より球状性が高く、粒径分布も小さな粒子が得られる。

【0189】

実施例

以下の実施例は本発明による金属-炭素複合体粉体の調製を示すものである。

実施例1

0.47グラムの硝酸銀を20ミリリットルの蒸留水に溶解して、その後、20重量パーセントのナノ・サイズのカーボン・ブラックを水に溶かしたもの（Cabot CorporationからのCab-O-Jet 200）を含む懸濁液20ミリリットルを加えて、銀/炭素比率を約9/91とした。得られた混合物をキャリア・ガスとして窒素を用いて1.6MHzで超音波発生によってエアロゾルに転化させた。このエアロゾルを炉内で約500℃の温度で処理した。平均粒径が2-3 μm の銀/カーボン・ブラック複合体粒子が得られた。さらに、この粒子は電気化学電池で使用するのに好ましい程度の多孔性を示す。

【0190】

実施例2

コロイド状炭素（Cabot CorporationからのCab-O-Jet 200）を蒸留水に加え、その後、硝酸銀をゆっくり添加、溶解させてAg:C重量比率が9:91で溶液中の前駆体の総重量が5重量パーセント程度であるような液体を形成した。この溶液を超音波トランスデューサを用いて霧化し、円筒状炉内で窒素をキャリア・ガスとして用いて700℃の温度で処理した。窒素は急冷ガスとしても用いた。

【0191】

この粉体を図39の走査型電子顕微鏡写真に示す。表面の明るいスポットが銀である。粒子は球状で、粉体のタップ密度は2.26 g/cm^3 であった。粉体は約100 m^2/g の表面積を持っており、電気化学電池での使用に適した多孔性を有していることを示した。X線回折の結果は、相的に純粋な銀とアモルファス炭素を示した。この粉体の1つの粒子の透過型電子顕微鏡による画像を図40に示す。この粒子は炭素内に分散された小さな金属結晶を有する多孔性炭素基

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるプロセスの1つの実施の形態を示すプロセス構成図。

【図2】本発明によるエアロゾル発生装置の1つの実施の形態の横断面図。

【図3】本発明によるエアロゾル発生装置で使用するための49-トランスデューサ配列を示すトランスデューサ取付け板の平面図。

【図4】本発明による超音波発生装置で使用するための400-トランスデューサ配列のトランスデューサ取付け板の平面図。

【図5】図4に示されるトランスデューサ取付け板の側面図。

【図6】図4に示されるトランスデューサ取付け板の単一トランスデューサ取付け板容器の断面を示す部分側面図。

【図7】超音波トランスデューサを取付けるための別の実施の形態を示す断面の部分側面図。

【図8】本発明によるエアロゾル発生装置において使用するためのセパレータを固定するための底部固定板の平面図。

【図9】本発明によるエアロゾル発生装置において使用するためのセパレータの固定を補助する底部固定板を有する液体供給原料ボックスの平面図。

【図10】図9において示される液体供給原料ボックスの側面図。

【図11】本発明によるエアロゾル発生装置内のガスを移送するためのガスパイプの側面図。

【図12】本発明によるエアロゾル発生装置において使用するための超音波トランスデューサの位置にガスを送り込むために液体供給原料ボックス内に配置されたガスパイプの部分平面図。

【図13】本発明によるエアロゾル発生装置のためのガス分配構造の1つの実施の形態を示す図。

【図14】本発明によるエアロゾル発生装置のためのガス分配構造の別の実施の形態を示す図。

【図15】本発明によるエアロゾル発生装置のガス分配プレート/ガスパイプアセンブリの1つの実施の形態の平面図。

【図16】図15において示されるガス分配プレート/ガスパイプ構造の1つの

実施の形態の側面図。

【図17】本発明によるエアロゾル発生装置におけるトランスデューサの方向調整の1つの実施の形態を示す図。

【図18】本発明によるエアロゾル発生装置にガスを送り込むためのガス・マニフォルドの平面図。

【図19】図18に示されるガス・マニフォルドの側面図。

【図20】本発明によるエアロゾル発生装置において使用するためのフード構造の発生装置の蓋の平面図。

【図21】図20において示されている発生装置の側面図。

【図22】液滴分類装置を含む本発明によるプロセスの1つの実施の形態のプロセス構成図。

【図23】噴霧の分類で使用するための本発明によるインパクタの断面の平面図。

【図24】図23に示されるインパクタのフロー制御板の正面図。

【図25】図23に示されるインパクタの取付け板の正面図。

【図26】図23に示されるインパクタのインパクタ・プレート・アセンブリの正面図。

【図27】図26に示されるインパクタ・プレート・アセンブリの側面図。

【図28】粒子冷却装置を含む本発明による1つの実施の形態のプロセス構成図。

【図29】本発明によるガス急冷装置の平面図。

【図30】図29に示されるガス急冷装置の端部を示す図。

【図31】図29に示される急冷装置の穴の開いた導管の側面図。

【図32】サイクロンに結合された本発明によるガス急冷装置の1つの実施の形態を示す側面図。

【図33】粒子被覆装置を含む本発明による1つの実施の形態のプロセス構成図。

【図34】粒子改変装置を含む本発明による1つの実施の形態の構成図。

【図35】本発明に従って製造可能ないくつかの複合粒子の種々の粒子形

状の断面を示す図。

【図36】エアロゾル発生装置および火炉の間の乾燥ガスの付加を含む本発明によるプロセスの1つの実施の形態の構成図。

【図37a】本発明の1つの実施の形態に基づく垂鉛-空気バッテリーを図式的に示す図。

【図37b】本発明の1つの実施の形態に基づく垂鉛-空気バッテリーを図式的に示す図。

【図38】本発明の1つの実施の形態に基づいて陽子交換膜燃料電池で使用するための膜電極構造を図式的に示す図。

【図39】本発明に基づいた金属-炭素複合粉体の走査型電子顕微鏡写真を示す図。

【図40】本発明の1つの実施の形態に基づく金属-炭素複合粉体の透過型電子顕微鏡写真を示す図。

【図41】本発明の1つの実施の形態に基づく金属-炭素複合粉体のための粒径分布を示す図。

【図42】本発明の1つの実施の形態に基づく金属-炭素複合粉体のX線回折パターンを示す図。

【図43】本発明の1つの実施の形態に基づく金属-炭素複合粉体のX線回折パターンを示す図。

【図44】本発明の1つの実施の形態に基づく金属-炭素複合粉体のX線回折パターンを示す図。

【図1】



【図2】

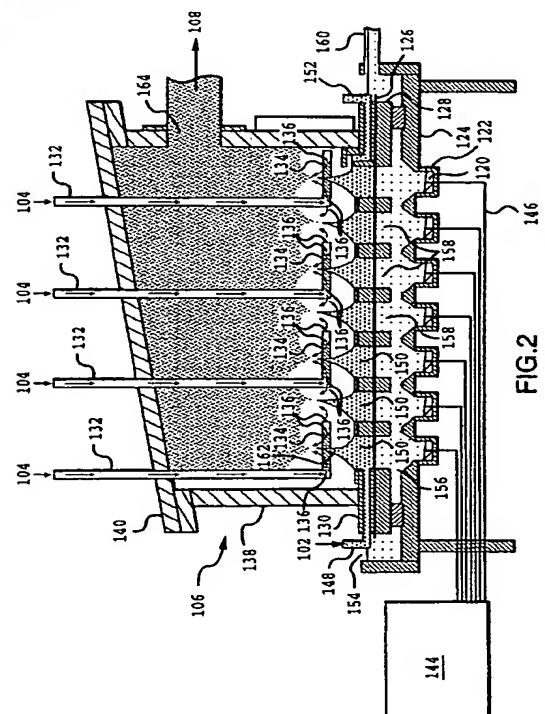


FIG.2

【図3】

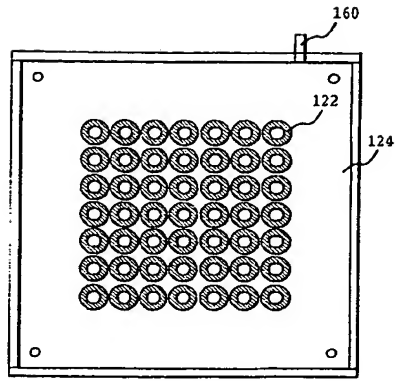


FIG.3

【図4】

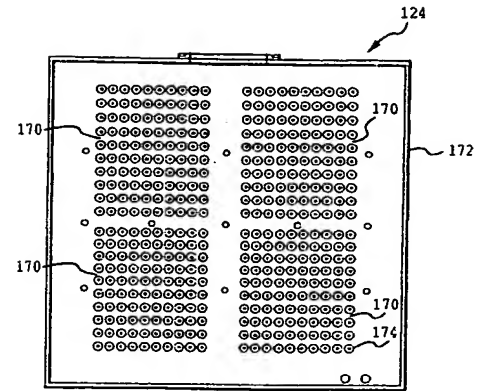


FIG.4

【図5】

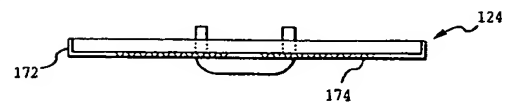


FIG.5

【図6】

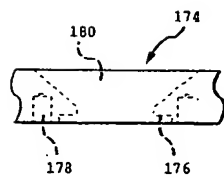


FIG.6

【図8】

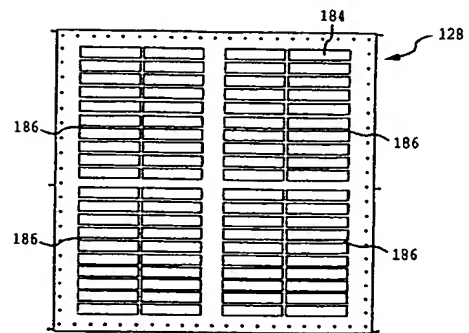


FIG.8

【図7】

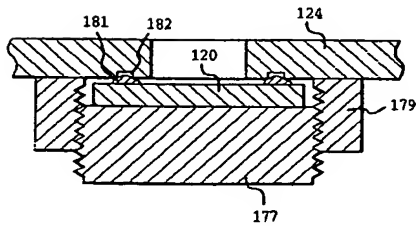


FIG.7

【図9】

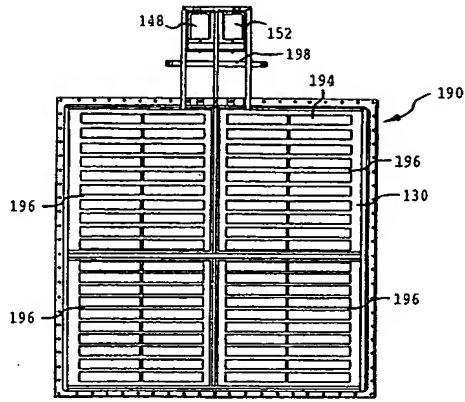


FIG. 9

【図10】

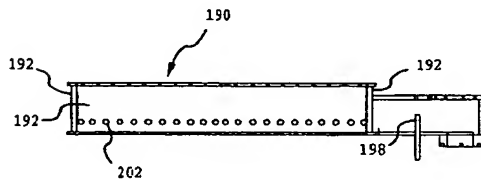


FIG. 10

【図13】

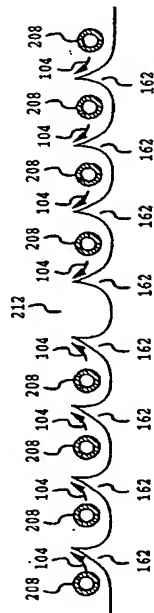


FIG. 13

【図11】

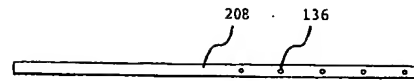


FIG. 11

【図12】

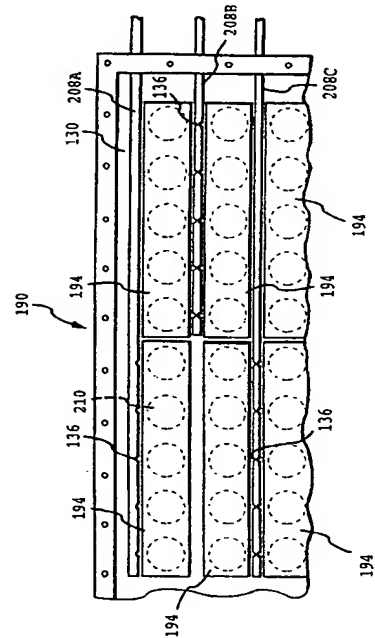


FIG. 12

【図14】

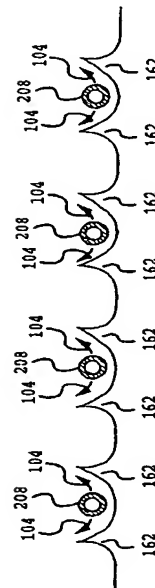


FIG. 14

【図15】

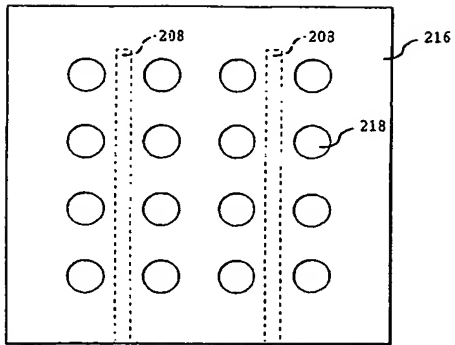


FIG.15

【図16】

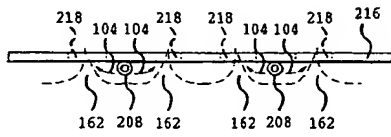


FIG.16

【図17】

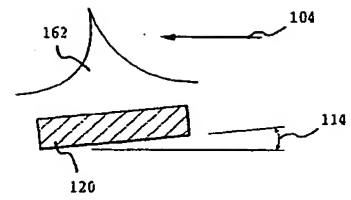


FIG.17

【図18】

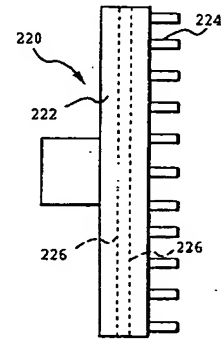


FIG.18

【図19】

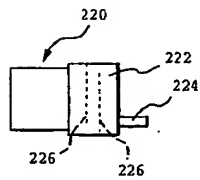


FIG.19

【図21】

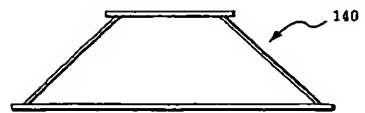


FIG.21

【図20】

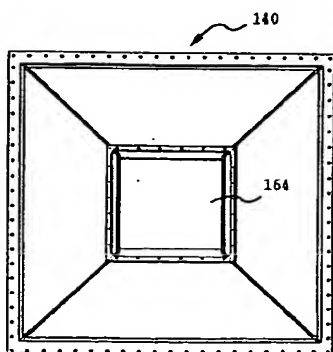
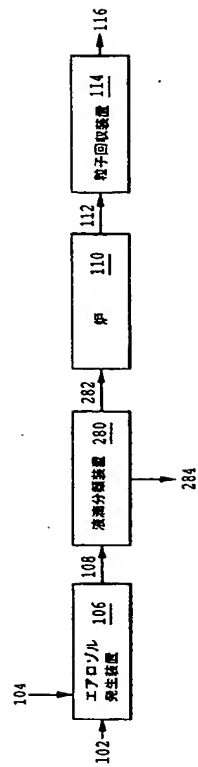


FIG.20

【図22】



【図23】

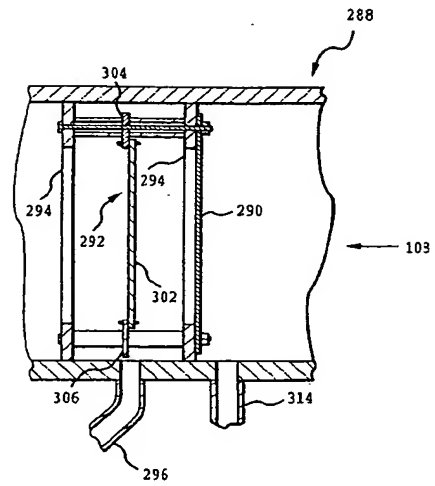


FIG.23

【図24】

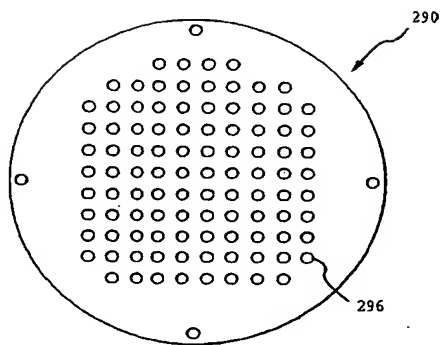


FIG.24

【図25】

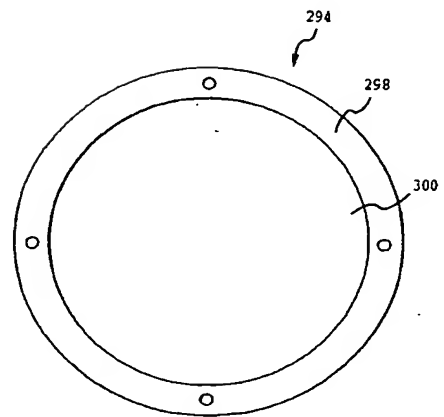


FIG.25

【図 26】

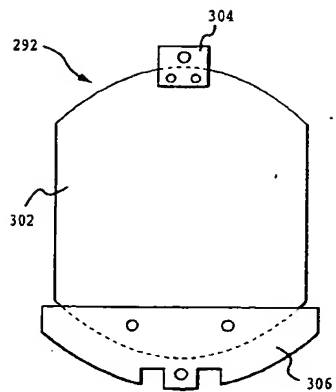


FIG.26

【図 27】

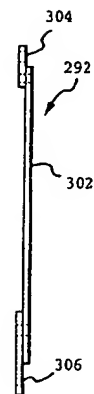
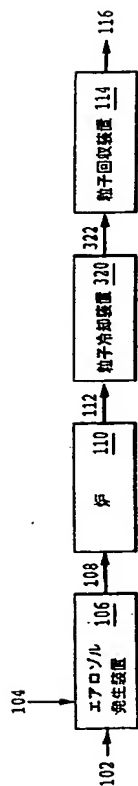


FIG.27

【図 28】



【図 29】

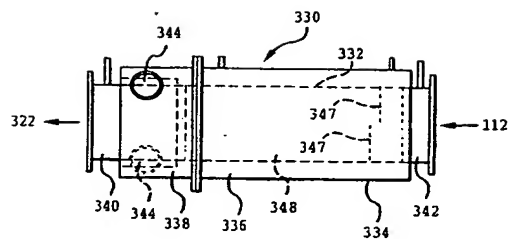


FIG.29

【図 30】

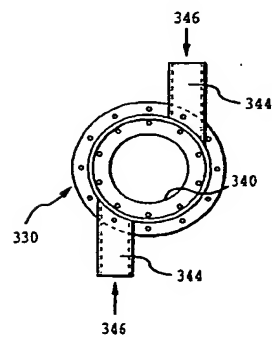


FIG.30

【図 31】

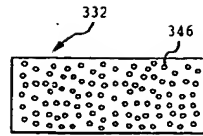


FIG.31

【図 32】

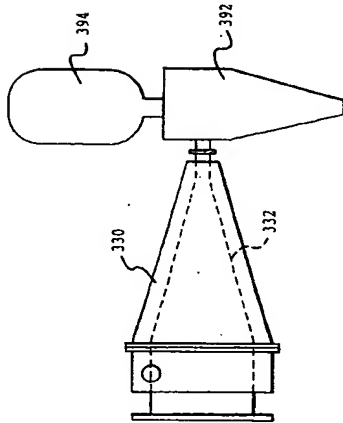
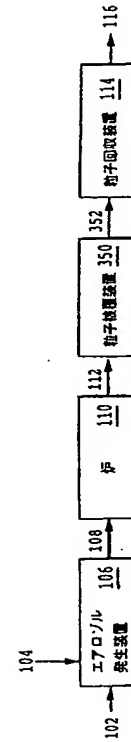
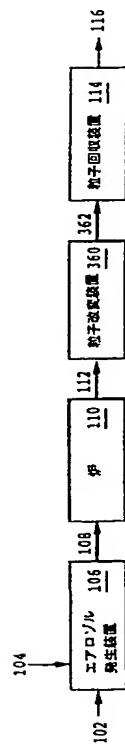


FIG.32

【図 33】



【図 34】



【図 35】

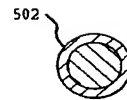


FIG.35A

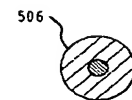


FIG.35B

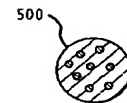


FIG.35C

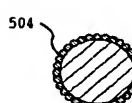


FIG.35D

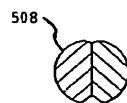


FIG.35E



FIG.35F

【図36】

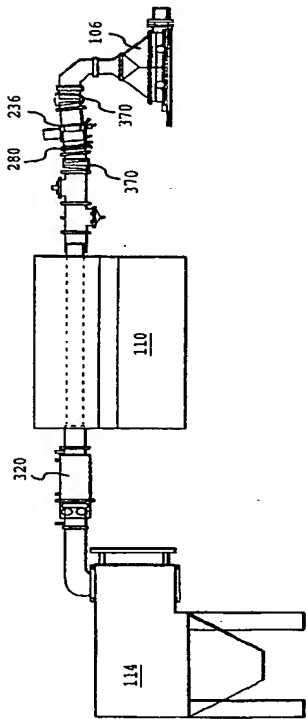


FIG.36

【図37】

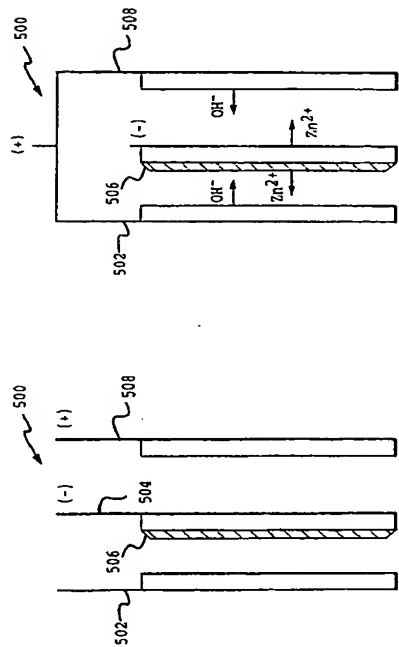


FIG.37b

FIG.37a

【図38】

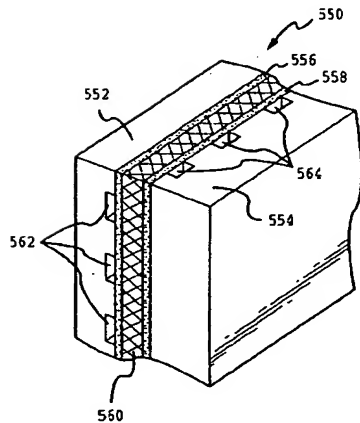


FIG.38

【図39】

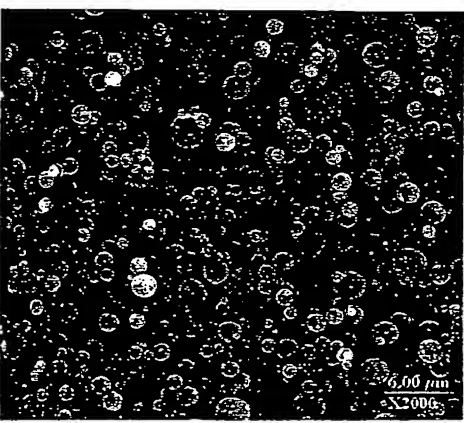


FIG.39

【図40】

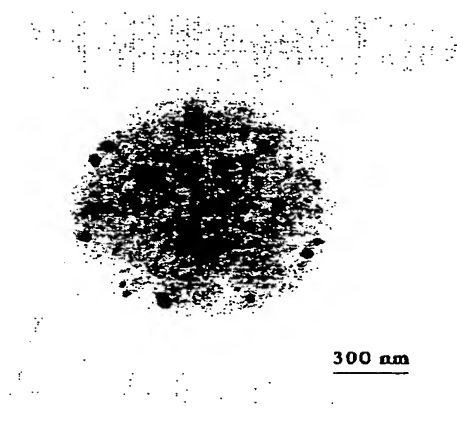
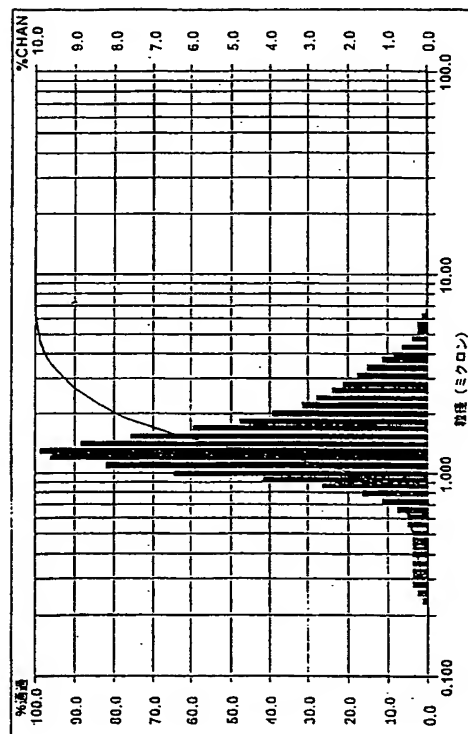
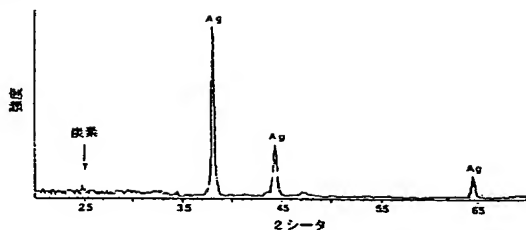


FIG.40

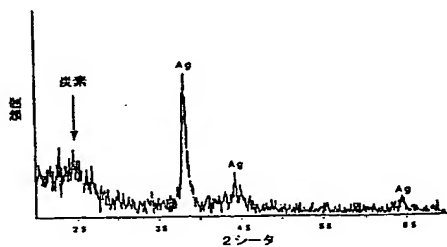
【図41】



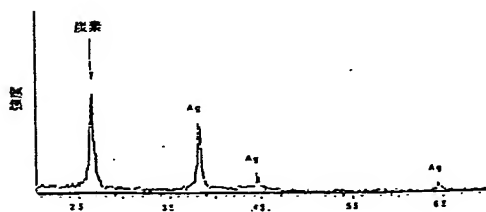
【図42】



【図43】



【図44】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)		
H 0 1 B	1/20	H 0 1 B	1/20	A	5 G 3 0 7
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	4/88	K	5 H 0 1 8
	4/92		4/92		5 H 0 2 6
	12/06		12/06	F	5 H 0 3 2
// H 0 1 M	8/10		8/10		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW				
(72)発明者	ハンプデンスミス、マーク ジェイ。 アメリカ合衆国 87131 ニューメキシコ州 アルバカーキ マクシミリアン エヌダブリュ 2901				
(72)発明者	パウエル、クウィント エイチ。 アメリカ合衆国 87123 ニューメキシコ州 アルバカーキ グランド アベニュー エヌイー 14336				
(72)発明者	カルソ、ジェイムズ アメリカ合衆国 87122 ニューメキシコ州 アルバカーキ エヌイー シダー キャニオン コート 7721				
(72)発明者	スカムサー、ダニエル ジェイ。 アメリカ合衆国 87121 ニューメキシコ州 アルバカーキ エスダブリュ ハック アモア ブレイス 10327				

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA16 AB02 AC07A
 AC08A AC09A AC10A AD23
 BA03 BA38 BB10 BC02 BC33B
 4J039 AB02 AD08 AD10 AE06 AE08
 BA02 BA06 BC07 BC15 BC16
 BC20 BC35 BC56 BE12 BE23
 BE29 CA08 EA24 GA10 GA24
 4K017 AA02 BB02 CA01 CA07 DA09
 EJ01
 4K018 BA01 BB03 BB04 BD10
 5G301 DA02 DA03 DA11 DA12 DA18
 DA42 DD01 DD10
 5G307 AA08
 5H018 AS03 BB08 BB12 EE03 EE05
 EE06 HH01 HH02 HH05 HH08
 5H026 AA02 AA06 BB04 BB08 CX05
 EE02 EE05 EE06 HH01 HH02
 HH05 HH08
 5H032 AA01 AS03 AS11 AS12 BB05
 BB10 CC11 EE15 HH01 HH04
 HH06